



**Universidade de
Aveiro
2010**

Departamento de Física

**Bruno Miguel
Pires Ferreira**

**Estudo elipsométrico do envelhecimento de filmes
híbridos orgânicos-inorgânicos**



**Bruno Miguel
Pires Ferreira**

**Estudo elipsométrico do envelhecimento de filmes
híbridos orgânicos-inorgânicos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Eng, Física, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Maria Rute De Amorim e Sá Ferreira André Investigadora Auxiliar no Laboratório Associado CICECO e Professora Auxiliar convidada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e co-orientação científica do Professor Doutor Paulo Sérgio de Brito André, Investigador Auxiliar no Instituto de Telecomunicações e Professor auxiliar convidado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

o júri
presidente

Prof. Dr. João De Lemos Pinto
Professor catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

arguente

Pof. Doutor Manfred Niehus
Professor adjunto do Departamento de Engenharia de Electrónica e Telecomunicações e de Computadores do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

orientador

Prof. Doutora Maria Rute De Amorim e Sá Ferreira André
Investigadora Auxiliar no Laboratório Associado CICECO e Professora Auxiliar convidada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

co-orientador

Prof. Doutor Paulo Sérgio de Brito
Investigador Auxiliar no Instituto de Telecomunicações e Professor auxiliar convidado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

agradecimentos

Gostaria de expressar os mais sinceros agradecimentos a todos aqueles que me ajudaram de alguma forma na realização deste trabalho. Agradeço aos meus orientadores Doutor Paulo André e Doutora Maria Rute por compartilharem toda sua experiência e conhecimento em prólogo deste trabalho. Gostaria de agradecer ao Doutor Edison Perocaró pelo seu contributo na síntese dos materiais efectuada para este trabalho, assim como pela disponibilidade demonstrada sempre que necessário e ao Vasco Fernandes pelo seu contributo na compreensão do funcionamento do elipsómetro. Agradecimentos à Fundação para a Ciência e a Tecnologia, FEDER, COMPETE e ao projecto com a referência. PTDC/CTM/72093/2006.

palavras-chave

Elipsometria, híbridos orgânicos-inorgânicos, índice de refração, guias de onda planares, envelhecimento, óptica Integrada.

resumo

Neste trabalho, através da técnica de elipsometria, estudou-se a influência do tempo de exposição à radiação UV e o efeito do envelhecimento no índice de refração de filmes híbridos orgânicos-inorgânicos di-ureasil (d-U(600)). Estes foram modificados com diferentes concentrações de tetrapropóxido de zircônio ($\text{Zr(OPr}^n)_4$) e estabilizados em ácido metacrílico (McOH). Os filmes finos foram preparados pelo processo sol-gel e depositados por rotação do substrato. Os resultados obtidos revelam que a variação da concentração de $\text{Zr(OPr}^n)_4$ (20%, 40%, 60% molar) e do tempo de exposição à radiação UV, permitem controlar o índice de refração destes materiais, que varia linearmente com estes dois factores. Os guias de onda planares que apresentaram maior estabilidade após envelhecimento a 65 °C foram, os d-UZ60 sujeitos a uma energia de $17,4 \text{ J.m}^{-2}$ associada à exposição UV e os filmes d-UZ20 e d-UZ60 quando submetidos a uma energia de $34,8 \text{ J.cm}^{-2}$.

keywords

Ellipsometry, organic-inorganic hybrids, refractive index , planar waveguides, aging,integrated optics.

abstract

In the present work, we studied the effects of the UV radiation exposure time and of the aging of the refractive index of hybrid organic-inorganic di-ureasil thin films (d-U(600)). These were modified by using different concentrations of zirconium tetrapropoxide ($\text{Zr(OPr}^n)_4$) and were estabilized with methacrylic acid (McOH). These thin films were synthesized using the sol-gel process and deposited by spin coating. The results obtained show that by changing the concentration of $\text{Zr(OPr}^n)_4$ (20%, 40% and 60% molar percentages) and the UV radiation exposure time, we can to control the refractive index of these materials, which varies linearly with these two factors. The most stable planar waveguides were the samples d-UZ60 exposed to UV radiation with an energy of 17.4 J.cm^{-2} and, d-UZ20 and d-UZ60 with an energy of $34,8 \text{ J.cm}^{-2}$, aged at 65°C .

Índice

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Motivação e estado da arte	1
1.2. Contribuição original.....	3
CAPÍTULO 2 - SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE HÍBRIDOS ORGÂNICOS- INORGÂNICOS	4
2.1. Método sol-gel	4
2.2. Produção de filmes em substrato de vidro.....	6
2.3. Di-ureasis modificados com tetra-propóxido de zircônio estabilizado em ácido metacrílico.....	7
2.3.1. Síntese de guias de ondas planares	7
2.3.2. Exposição a UV e envelhecimento	9
CAPÍTULO 3 – FUNDAMENTOS DE ELIPSOMETRIA	12
3.1. Princípios de funcionamento	12
3.2. Modelos de dispersão do índice refração	20
CAPÍTULO 4 - MEDIÇÃO DO ÍNDICE DE REFRACÇÃO DOS GUIAS DE ONDAS PLANARES DE HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS.....	24
4.1. Detalhes experimentais	24
4.2. Índice de refração dos filmes.....	27
4.2.1. Influência da concentração de tetra-propóxido de zircônio	27
4.2.2. Influência da exposição à radiação UV	30
4.2.3. Envelhecimento	32
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO.....	41
BIBLIOGRAFIA	43

Capítulo 1 – Introdução

1.1.Motivação e estado da arte

A evolução de dispositivos em áreas como a óptica integrada, optoelectrónica, redes de telecomunicações ópticas entre outras, está dependente do desenvolvimento de novos materiais para a produção de dispositivos mais eficientes e com novas funcionalidades [1]. Por isso, é muito importante estudar as propriedades e processamento dos materiais opticamente disponíveis que podem ser usados para fabricar dispositivos ópticos de elevada eficiência.

Em diapositivos de óptica integrada, como guias de onda, o estudo do índice de refração é importante, pois é através do seu controlo que se consegue a guiagem de luz. Para caracterização do índice de refração destes materiais podemos recorrer a técnicas como a elipsometria espectroscópica e acoplamento por prisma [2,3,4].

Outro ponto importante destes dispositivos é ter um índice de refração que cujo valor seja próximo do índice de refração das fibras ópticas, para que a eficiência de transmissão de sinais de dados dos dois conjuntos seja mais eficiente. Portanto, o estudo sobre o índice de refração dos materiais é utilizado na produção de guias de onda pois é um aspecto relevante na concepção desses dispositivos[5].

O custo dos dispositivos é um aspecto a ter em consideração, como tal são hoje em dia desenvolvidos e estudados materiais como híbridos orgânicos-inorgânicos.

Os recentes avanços tecnológicos e o desejo de novas funcionalidades têm gerado uma enorme procura de novos materiais. O conceito híbrido tornou acessível uma nova área da ciência de materiais, com implicações extraordinárias para o desenvolvimento de materiais multifuncionais [6,7]. A combinação das condições de processamento apropriadas, com a escolha adequada dos componentes orgânicos e inorgânicos determina a morfologia, a estrutura molecular e as propriedades dos materiais. Além disso, frequentemente, a combinação de componentes fornece uma nova dimensão às propriedades dos híbridos para além daquelas associadas a cada componente individual [5]. Algumas das aplicações promissoras destes materiais são na óptica, na electrónica, na optoelectrónica, na mecânica, em membranas, em revestimentos protectores, em sensores, na biologia e outros [8,9]. Apesar do número de aplicações na indústria ser ainda reduzida, alguns dos materiais híbridos podem ser, de facto, considerados produtos comerciáveis, visto que já são usados na produção regular de dispositivos. A maioria dos materiais

resultantes mostram melhorias nas propriedades mecânicas e um exemplo bem conhecido, são polímeros inorgânicos reforçados com fibras. Dadas as propriedades mecânicas destes materiais, estes são utilizados, por exemplo, na construção de veículos de todos os tipos assim como em equipamentos desportivos [10]. Na indústria automóvel, a resistência dos híbridos processados por sol-gel, levou à sua aceitação como revestimentos para automóveis. Outra aplicação para os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, é no revestimento de tubos de raios catódicos da televisão, de modo a melhorar a sua resolução de imagem e cores. Estes materiais são, também, usados em revestimentos de objectos, para efeitos decorativos [6].

Durante os últimos anos, a fabricação de dispositivos para óptica integrada (OI) utilizando materiais híbridos, tem sido uma área de particular interesse. As vantagens do processo sol-gel, tais como o processamento a baixas temperaturas, uma alta pureza e homogeneidade dos precursores, a possibilidade de misturar precursores orgânicos e inorgânicos a escala nanométrica e da disponibilidade a baixo custo de inúmeros precursores metal-orgânicos, tornam o método sol-gel o mais adequado para a produção de materiais de híbrido orgânicos-inorgânicos. Entre os vários materiais desenvolvidos nos últimos anos, os di-ureas, apresentam uma transparência aceitável, flexibilidade mecânica e estabilidade térmica no processamento de filmes finos. A combinação de di-ureas com um precursor óxido-metálico, mais especificamente ácido metacrílico (McOH) modificado com tetra-propóxido de zircónio tem sido estudada para aplicações em óptica integrada[11].

Na área dos semicondutores e polímeros, de modo a simular a degradação de dispositivos com a temperatura, é usado normalmente o envelhecimento dos materiais. No desenvolvimento de dispositivos, particularmente quando estes têm um longo tempo de vida, é necessário perceber os efeitos físicos do envelhecimento. O envelhecimento ajuda a perceber as alterações que poderão ocorrer no material, quando este é submetido a uma temperatura constante durante um determinado período de tempo. Algumas das propriedades do material que são estudadas por envelhecimento são a dimensão, densidade, aderência, índice de refração e a constante dielétrica [12].

Neste contexto, esta tese está organizada em cinco capítulos. No capítulo um é feita uma abordagem a algumas das aplicações e estudos efectuados acerca de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos já reportada na literatura.

A teoria de híbridos orgânicos-inorgânicos é descrita no capítulo dois, enumerando os vários tipos de híbridos orgânicos-inorgânicos e como é efectuada a sua síntese. No capítulo três são descritos os fundamentos associados elipsometria. Na secção do capítulo quatro é feita a descrição do procedimento experimental e são apresentados os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho. As conclusões e as sugestões de trabalhos futuros estão presentes no capítulo cinco.

1.2. Contribuição original

A contribuição original desta tese reside na utilização da elipsometria espectroscópica aplicada à caracterização do índice de refacção de guias de onda planares baseados em di-ureasis modificados com diferentes concentrações de tetra-propóxido de zircónio. Foi também abordada pela primeira vez o impacto do envelhecimento destes guias de onda no índice de refacção.

Capítulo 2 - Síntese e processamento de híbridos orgânicos-inorgânicos

2.1.Método sol-gel

A combinação de componentes orgânicos e inorgânicos num material monofásico é um desafio antigo que remonta ao início da era industrial. Alguns dos híbridos mais antigos derivam da indústria de polímeros e tintas, onde pigmentos inorgânicos eram dispersos em componentes orgânicos (solventes, polímeros) para produzir ou melhorar as propriedades ópticas e mecânicas [6,10]. Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem. Os híbridos orgânicos-inorgânicos podem ser facilmente preparados e modificados com a grande variedade de combinações dos componentes disponíveis, conferindo diferentes contribuições nas propriedades do material resultante, o que possibilita modificações nas propriedades mecânicas e controle da porosidade. Essa grande versatilidade associada às suas propriedades ópticas, estabilidade química e termo-mecânica fazem com que esses materiais se apresentem com um grande potencial em diferentes aplicações, como no desenvolvimento de sensores químicos, aplicações ópticas, biomateriais, revestimentos, aplicações cromatográficas, entre outras [13]. Actualmente, alguns dos principais campos de investigação destes materiais são na engenharia molecular, na obtenção da sua organização à escala micrométrica escala e no estudo da sua combinação com componentes bioactivos [10].

A síntese de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos é hoje dia feita pelo processo sol-gel. O método sol-gel possui inúmeras vantagens na síntese destes materiais, tais como, o processamento a baixas temperaturas, alta pureza e homogeneidade dos precursores [11]. O processo sol-gel pode ser definido como uma síntese química baseada em reacções de hidrólise e condensação. A primeira etapa é a hidrólise que está representada na Figura 2.1 [14].

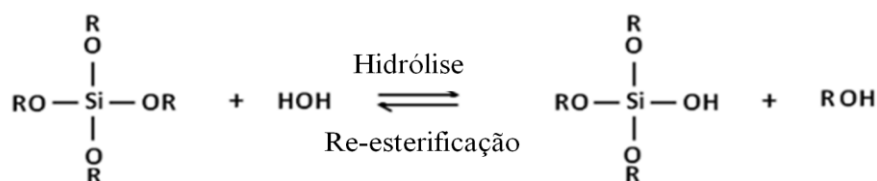


Figura 2.1 - Reacção de hidrólise.

Durante esta reacção a moléculas de água reagem com os grupos alquilo (R) e removem os grupos alcóxidos, substituindo-o com um grupo hidroxilo. Isto leva à formação de Si-OH [14].

As duas etapas seguintes do processo envolvem a condensação do álcool e da água, levando à formação de ligações siloxano (Si-O-Si), como é visível na Figura 2.2[14].

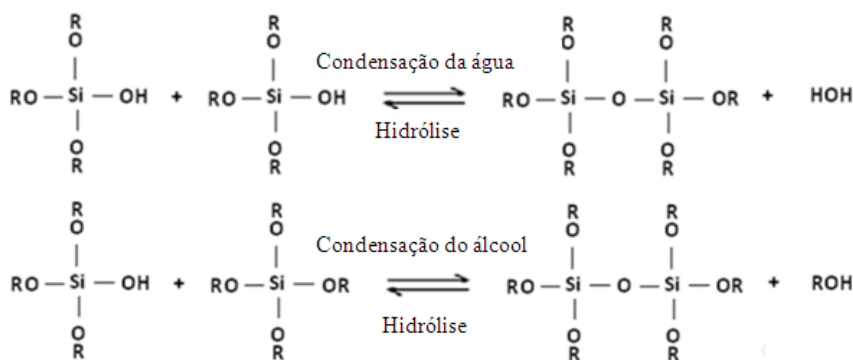


Figura 2.2 - Reacção de condensação.

Os materiais híbridos são divididos em duas classes, classe I onde os componentes orgânicos e inorgânicos interagem fracamente através de pontes de hidrogénio, forças de *Van der Waals* ou ligações iónicas. Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos que são constituídos por estruturas nas quais os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente são designados híbridos de classe II, Figura 2.3 [10].

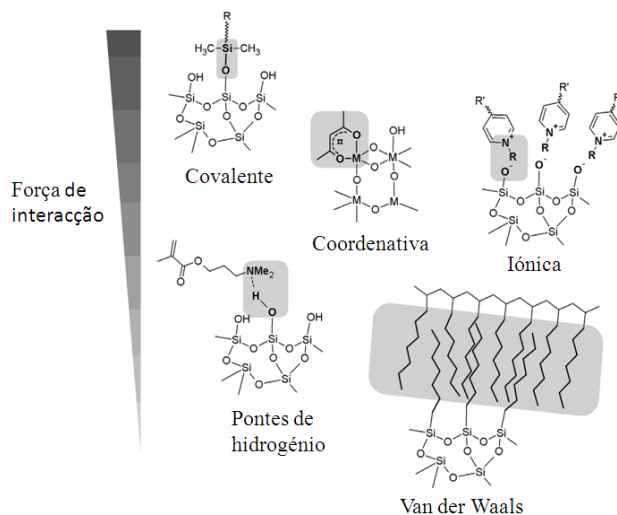


Figura 2.3 - Esquema ilustrativo da variação da força de interacção com o tipo de ligação estabelecida [10].

Os materiais orgânicos-inorgânicos tem características que os rotulam como materiais bastante promissores para a aplicação em óptica integrada, pois permitem o

controle do seu índice de refração e da sua espessura, são termicamente estáveis e apresentam alta transparência óptica [15].

2.2. Produção de filmes em substrato de vidro

A técnica de deposição por rotação de substrato é generalizada na ciência moderna, onde é usada para revestir substratos, criando na superfície deste uma fina camada do material usado para o revestimento. Por exemplo, a deposição por rotação de substrato é usada na indústria microelectrônica, para revestir “bolachas” de silício com um fotorresistor para dar início ao processo de fotolitografia [16,17].

O sistema de deposição por rotação de substrato contém um circuito de vácuo concêntrico com a plataforma rotativa que permite fixar o substrato. O controle da espessura do filme fino é feito mudando parâmetros tais como, a viscosidade do fluido, a velocidade de rotação, aceleração, o tempo de execução e através da atmosfera que envolve o sistema.

A técnica de deposição por rotação de substrato tem vários estágios durante a sua execução. O primeiro estágio, visível na Figura 2.4 a), consiste em depositar o fluido no centro do substrato, coincidindo com o centro do eixo de rotação e depois fazer o seu espalhamento. Nesta fase, é colocado sempre fluido em excesso, pois ao longo do processamento da técnica parte da solução é desperdiçada [16,17].

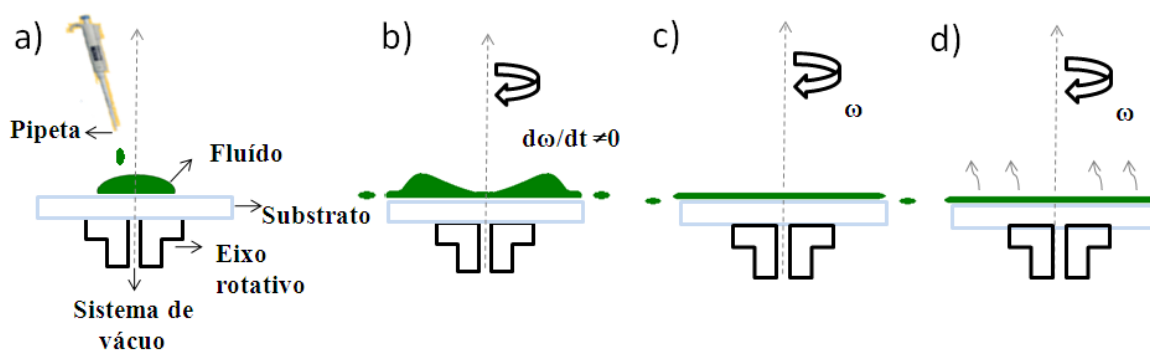


Figura 2.4 - Ilustração dos estágios da técnica de deposição por rotação do substrato. Adaptado de [16].

O segundo estágio, consiste na dispersão do fluido depositado. A velocidade de rotação (ω) do substrato é gradualmente aumentada, fazendo com que parte do fluido seja expelido do substrato, (Figura 2.4 b)). Neste processo, as diferentes camadas de fluido têm velocidades de rotação diferentes.

O filme chega ao terceiro estágio, já com um espalhamento uniforme sobre o substrato e a rodar à mesma velocidade que este, (Figura 2.4 c)). Nesta etapa, a velocidade é mantida constante para que a espessura do filme seja reduzida.

No terceiro estágio, já não é possível reduzir a espessura do filme, entramos então no quarto estágio, (Figura 2.4 d)). Neste quarto estágio, o substrato continua a rodar a uma velocidade constante e o processo dominante é a evaporação do solvente. À medida que o solvente evapora, a viscosidade do fluído aumenta, facilitando, assim, a adesão efectiva deste ao substrato.

Durante estes estágios os parâmetros que mais afectam o processamento dos filmes finos são a velocidade e o tempo no terceiro estágio, assim como a razão de exaustão no quarto estágio, como é ilustrado na Figura 2.5 [18].

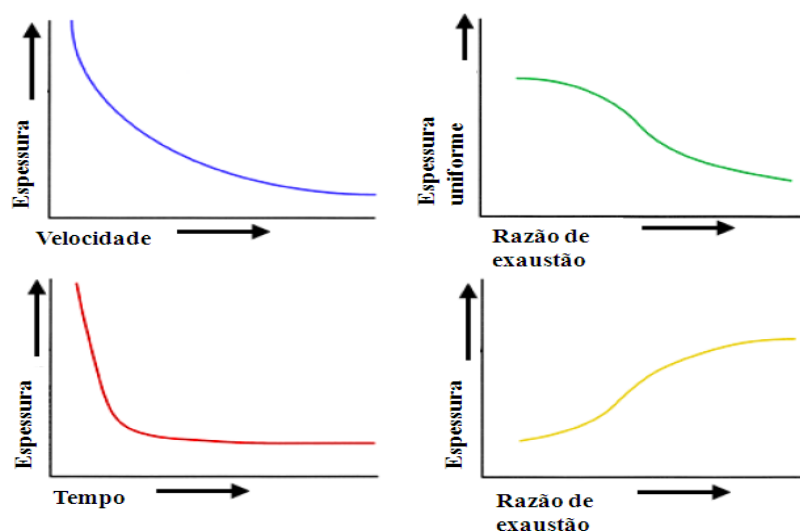


Figura 2.5 - Esquema dos parâmetros que afectam a criação a qualidade do filme fino [18].

2.3. Di-ureasis modificados com tetra-propóxido de zircónio estabilizado em ácido metacrílico

2.3.1. Síntese de guias de ondas planares

A síntese e o processamento dos materiais híbridos usados neste trabalho foram realizados em estreita colaboração com o Doutor Edison Pecoraro do Instituto de Telecomunicações da Universidade de Aveiro.

A síntese dos di-ureasis modificados por tetra-propóxido de zircónio foi realizada pelo método sol-gel. Os filmes finos foram obtidos pela técnica de deposição por rotação

de substrato. As etapas de ambos os processos estão esquematizadas no diagrama da Figura 2.6.

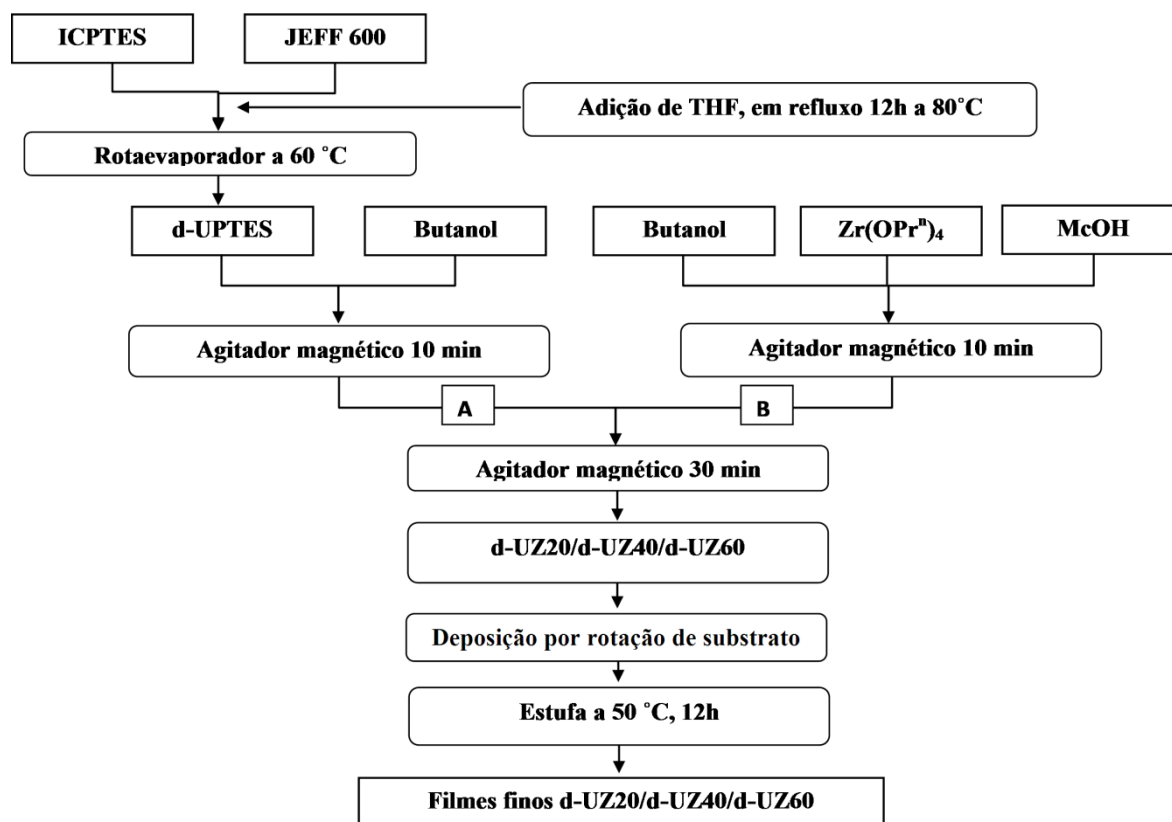


Figura 2.6 - Diagrama da síntese de filmes finos de d-UZ20, d-UZ40 e d-UZ60 pelo processo sol-gel.

A síntese do precursor di-ureapropil trietoxissilano, d-UPTES, foi elaborada a partir da reacção de adição entre ICP TES (*Sigma Aldrich*, (3-isocianatopropil) trietoxissilano, M – 247,37 g/mol, 95%) e JEFF600 (*Fluka, Sigma Aldrich*, 0,0-Bis-(2-aminopropil) polipropileno glicol-bloco-polietileno glicol-bloco-polipropileno glicol 500, M - 600 g/mol) em THF (*Riedel-de Haën, Honeywell*, (2,6-di-tert.-butil-4-metilfenol) Tetraidrofurano, M – 72,11 g/mol, 99%). A proporção molar utilizada foi 1:2:6 em relação a JEFF600: ICP TES:THF.

Para a preparação dos híbridos procedeu-se à mistura de d-UPTES com butanol BtOH (*Sigma Aldrich*, 1- butanol M. 74,12 g/mol, 99,9%), a razão molar usada 1:2 (Si:BtOH). Feita a mistura, colocou-se em agitação durante 10 minutos, à temperatura ambiente. Num processo paralelo, foi feita outra solução com BtOH, McOH (ácido metacrílico) e Zr(POrⁿ)₄. Os agregados resultantes da mistura de Zr(POrⁿ)₄ e McOH serão designados por ZrOMc. Foi usada a razão molar de 1:2 de (Zr(OPrⁿ)₄:McOH) e diferentes

relações molares de Si:Zr, 80:20, 60:40 e 40:60. Os volumes de BtOH são calculados em relação à concentração de Si, 2/3 do volume são adicionados à suspensão contendo d-UPTES e restante 1/3 é junto à suspensão $Zr(OPr^n)_4$ e McOH.

Por fim, para a obtenção de d-UZ com diferentes razões molares de Si:Zr, procedeu-se à mistura A+B, Figura 2.6), e foi colocado sob agitação magnética durante 30 minutos. Os híbridos resultantes serão designados por d-UZX, onde X=20, 40 e 60 indica a razão molar Si:Zr.

No processamento de filmes finos foi usada técnica de deposição por rotação de substrato (SPIN150-NPP, APT) em lâminas de borosilicato (SCHOTT, Nexterion Glass B) de dimensão 25x25x1mm e 25x75x1 mm, usando um tempo de rotação 60 segundos a uma velocidade de 1000 rpm e com uma aceleração de 1000rpm/s. Após a deposição dos filmes finos, estes foram a uma estufa durante 12 h, à temperatura de 50 °C para completar a evaporação do solvente e completar o processo de policondensação. Na Tabela 2.1 estão presentes as principais características de cada filme fino e a respectiva designação.

Tabela 2.1 - Parâmetros experimentais usados na síntese e processamento dos filmes finos e respectiva designação.

Designação	Si:Zr (% molar)	Dimensão da lâmina (cm ²)	Zr:McOH (Razão molar)	Si:BtOH (Razão molar)	Nº de Filmes finos
d-UZ20	80:20	2.5×2.5	1:2	1:2	45
		2.5×7.5			1
d-UZ40	60:40	2.5×2.5			45
		2.5×7.5			1
d-UZ60	40:60	2.5×2.5			45
		2.5×7.5			1
d-U600	100:0	2.5×2.5			1
		2.5×7.5			1

2.3.2. Exposição a UV e envelhecimento

A exposição dos guias de onda planares à radiação UV foi feita numa câmara de exposição com 4 lâmpadas Philips TUV PL Hg. Na Figura 2.7 está representado o espectro de emissão destas lâmpadas.

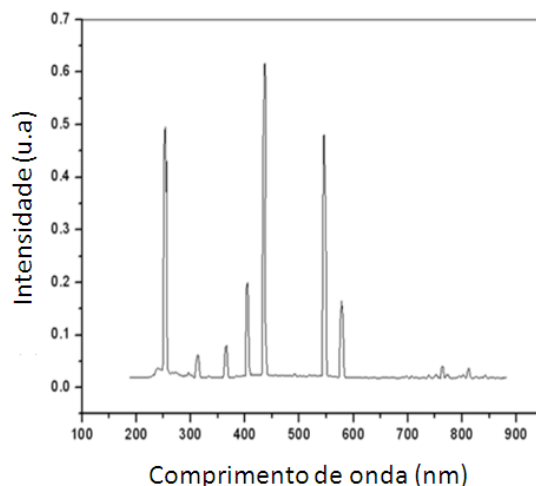


Figura 2.7 - Espectro de emissão das lâmpadas usadas na exposição das amostras[19].

A potência total emitida pelas quatro lâmpadas é de 50 mW. Os filmes foram sujeitos a diferentes tempos de exposição, nomeadamente, 24 e 48 horas. A densidade de energia a que as amostras estão sujeitas por cada hora de exposição (E), segundo já reportado em [19] é dada por:

$$E = 0,7263 \times \text{tempo (h)} \text{ J/cm}^2 \quad (2.1)$$

Cada filme foi exposto apenas uma vez. Com a exposição UV os filmes ficaram com uma tonalidade amarelada, Figura 2.8.

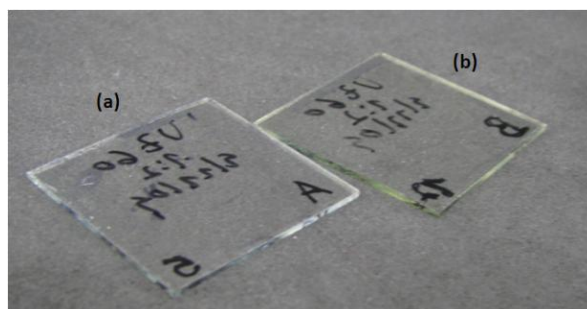


Figura 2.8 - Fotos dos guias de onda planares d-UZ60, (a) não expostos à radiação UV e (b) amostra exposta.

Para o envelhecimento os filmes foram colocados duas vezes num forno *Vacuell* a uma temperatura de 65 °C durante 48h e 96h, sendo que as 96h de envelhecimento não foram contínuas, foi feito o envelhecimento de 48h e depois de feita a análise destes, e, em seguida, foram ao forno mais 48h. Desta forma teremos filmes com 48 e 96h de envelhecimento. A designação usada para os filmes foi a seguinte:

$$\text{d-UZ(A)-(B)-(C)}$$

onde A é a percentagem molar de Zr em relação ao Si, B o número de horas de exposição a UV e C o número de horas que os filmes tiveram no forno a 65 °C. No estudo da influência da exposição a UV e do envelhecimento no valor do índice de refração, apenas foram usados filmes processados em lâminas com área 2,5x2,5 cm² e utilizaram-se 20 filmes de cada concentração, sendo que os resultados experimentais apresentados correspondem a uma média aritmética do parâmetro estimado para cada filme.

Tabela 2.2 - Designação das amostras de acordo com o seu processamento, exposição UV e envelhecimento.

Designação	Nº de filmes	Tempo	
		Exposição UV (h)	Envelhecimento (h)
d-UZ(20)-0h-0h	6	0	0
d-UZ(40)-0h-0h			
d-UZ(60)-0h-0h			
d-UZ(20)-0h-48h	6	0	48
d-UZ(40)-0h-48h			
d-UZ(60)-0h-48h			
d-UZ(20)-0h-96h	6	0	96
d-UZ(40)-0h-96h			
d-UZ(60)-0h-96h			
d-UZ(20)-24h-48h	7	24	48
d-UZ(40)-24h-48h			
d-UZ(60)-24h-48h			
d-UZ(20)-48h-48h	7	24	48
d-UZ(40)-48h-48h			
d-UZ(60)-48h-48h			
d-UZ(20)-24h-96h	7	24	96
d-UZ(40)-24h-96h			
d-UZ(60)-24h-96h			
d-UZ(20)-48h-96h	7	48	96
d-UZ(40)-48h-96h			
d-UZ(60)-48h-96h			

Capítulo 3 – Fundamentos de elipsometria

3.1. Princípios de funcionamento

A elipsometria é uma técnica óptica para análise da superfície de filmes baseada na reflexão de um feixe de luz polarizado [20,21]. O método consiste na medição da mudança do estado de polarização de um feixe de luz causado pela reflexão na superfície do material ou pela transmissão através deste. A partir da mudança do estado de polarização do feixe do sinal é possível determinar vários parâmetros do filme, tais como, por exemplo, a espessura, o índice de refração, o coeficiente de absorção, a rugosidade das interfaces das diferentes camadas [21]. Os fundamentos desta técnica, há muito que foram reportados, no entanto, só nas últimas décadas foi possível a utilização da elipsometria de forma extensiva. Esta utilização resultou do desenvolvimento de máquinas de cálculo, como o computador, que permitiram o cálculo numérico, necessário à análise dos resultados experimentais. É possível aplicar esta técnica de análise a diversos campos da ciência, tais como na microelectrónica, optoelectrónica, na química e biologia.

A aplicação da elipsometria é especialmente adequada para filmes finos com espessura inferior a poucos milímetros, sendo uma técnica não destrutiva[20,21]. A técnica de elipsometria espectroscópica baseia-se na medição dos parâmetros elipsométricos numa determinada gama de comprimentos de onda. Na Tabela 3.1 estão mencionadas algumas das vantagens e desvantagens da elipsometria espectroscópica.

Tabela 3.1 - Vantagens e desvantagens da elipsometria espectroscópica [21].

Vantagens:	<ul style="list-style-type: none"> -Medida precisa e reprodutível -Elevada sensibilidade na caracterização da espessura ($\sim \text{\AA} - \text{mm}$) -Não necessita de contacto com amostra e é não destrutiva -Medida rápida -Não necessita de preparação especial das amostras
Desvantagens:	<ul style="list-style-type: none"> -Caracterização indirecta - necessita de um modelo numérico -Não é adequada para análise de pós -Imprópria para amostra luminescentes -Sensível às reflexões do substrato -Resolução espacial reduzida (dezenas de micrómetros)

A Figura 3.1 mostra um esquema que ilustra a propagação de uma onda electromagnética. A figura ilustra as orientações do campo eléctrico (\vec{E}) e do campo magnético (\vec{B}), sendo que, \vec{E} e \vec{B} são perpendiculares e, por sua vez, direcção de propagação é perpendicular a \vec{E} e \vec{B} [21,22].

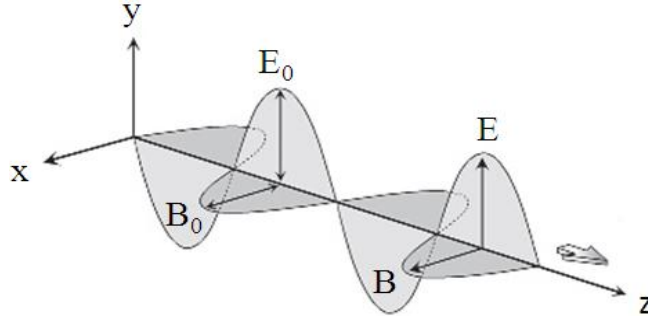


Figura 3.1 - Esquema de propagação de uma onda electromagnética, \vec{E}_0 e \vec{B}_0 designam, respectivamente, os vectores campo eléctrico e magnético [21].

Considerando uma propagação a uma dimensão, o campo eléctrico e campo magnético podem ser descritos por [21]:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - Kz + \delta)} \quad (3.1)$$

e

$$\vec{B} = \vec{B}_0 e^{i(\omega t - Kz + \delta)} \quad (3.2)$$

onde \vec{E}_0 e \vec{B}_0 são, respectivamente, as amplitudes de campo eléctrico e magnético, ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi c/\lambda$), t o tempo e K o número de onda, z é a direcção de propagação e o termo δ corresponde à fase da onda.

A relação entre o campo magnético e o campo eléctrico é dada pela seguinte expressão [21]:

$$\vec{E} = c\vec{B} \quad (3.3)$$

onde c é a velocidade da luz.

O índice de refração do meio (n) é a razão entre a velocidade de propagação da luz no vazio (c) e a velocidade de propagação nesse meio (v):

$$n = \frac{c}{v} \quad (3.4)$$

Na ausência de absorção pelo meio material, podemos escrever o número de onda em função do índice de refração e do comprimento de onda (λ) do sinal:

$$K = \frac{2\pi n}{\lambda} \quad (3.5)$$

Caso o meio material seja absorvente o índice de refração passa a ser descrito por um número complexo, sendo que, nesse caso, o índice de refração é complexo [21]:

$$N = n - iK \quad (3.6)$$

em que K é o coeficiente de amortecimento devido à absorção. Para materiais transparentes, devido a alta profundidade de penetração da luz, os valores de K são praticamente zero, logo neste caso $N = n$ [22].

Para descrever a polarização de um determinado sinal temos que expressar o vector campo eléctrico segundo dois eixos ortogonais entre si e ortogonais à direcção de propagação. Neste caso, podemos expressar a onda electromagnética através da soma vectorial dos campos eléctricos ortogonais E_x e E_y [21,22]:

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_x(z, t) + \vec{E}_y(z, t) = \{E_{x0}e^{i(\omega t - Kz + \delta_x)}\}\hat{x} + \{E_{y0}e^{i(\omega t - Kz + \delta_y)}\}\hat{y} \quad (3.7)$$

A descrição do estado de polarização está relacionado com as diferenças de fase $\delta_y - \delta_x$ ou $\delta_x - \delta_y$. A Figura 3.2 ilustra três estados de polarização fundamentais dependentes da diferença de fase ($\delta_y - \delta_x$). No caso em que a diferença de fase dos campos ortogonais é zero, a polarização é designada por polarização linear, Figura 3.2 a)[21].

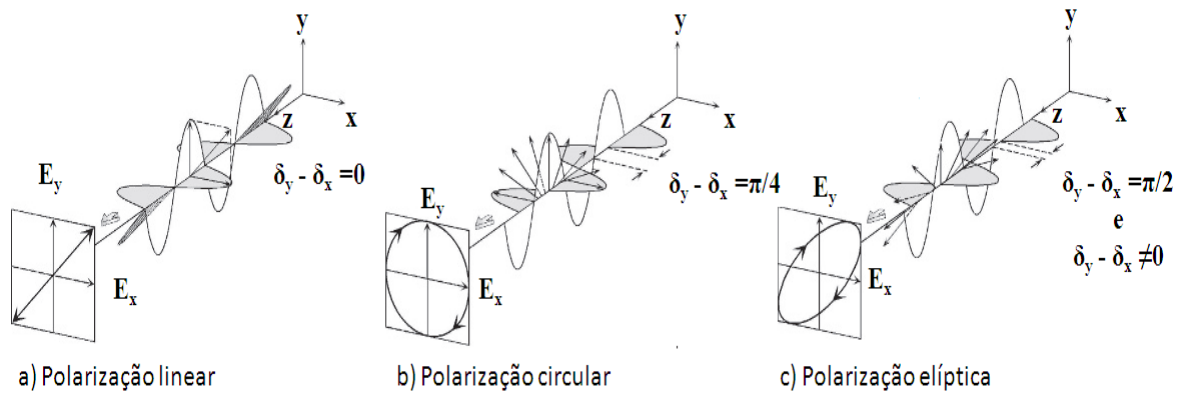


Figura 3.2 - Esquema ilustrativo dos vários tipos de polarizações[21].

A situação em que a diferença de fase é $\pi/2$ e as amplitudes das duas componentes ortogonais são iguais, corresponde ao estado de polarização circular, Figura 3.2 b). Todas as restantes situações correspondem a polarização elíptica, Figura 3.2 [21,22].

A elipsometria é uma técnica que faz a interpretação do estado de polarização da luz reflectida por uma superfície quando esta é iluminada com um feixe de luz polarizada. Quando a luz polarizada incide numa superfície com um determinado ângulo de incidência, após a reflexão observa-se uma mudança do seu estado de polarização. A dependência entre as constantes ópticas da camada superficial e os parâmetros da polarização da luz reflectida podem ser descritos com base nos coeficientes de Fresnel [21].

Na Figura 3.3 estão representados os fenómenos de reflexão e transmissão quando um feixe de luz com polarização paralela (p) incide num plano com um determinado ângulo (θ_i).

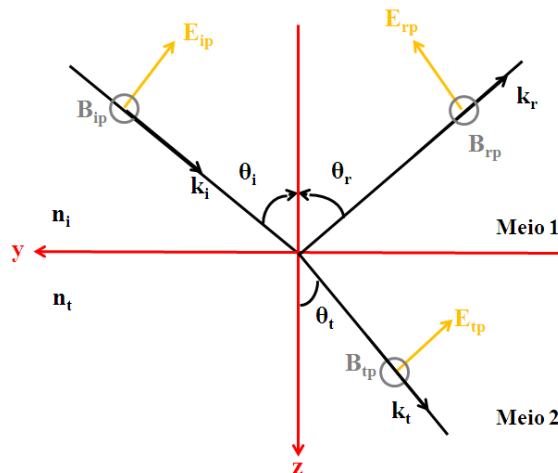


Figura 3.3 - Esquema ilustrativo da polarização paralela ao plano incidente. Adaptado de [21].

Considerando a polarização paralela (p) em relação à interface dos meios, as componentes tangenciais do campo eléctrico (\vec{E}) e magnético (\vec{B}) devem ser contínuas na fronteira, logo têm de se verificar as seguintes condições [21]:

$$\vec{B}_{ip} + \vec{B}_{rp} = \vec{B}_{tp} \quad (3.8)$$

e

$$-E_{ip} \cos(\theta_i) + E_{rp} \cos(\theta_r) = -E_{tp} \cos(\theta_t) \quad (3.9)$$

onde i_p , r_p e t_p representam, respectivamente, as componentes do feixe incidente, reflectido e transmitido para o tipo de polarização p . Tendo em atenção as equações 3.3 e 3.4, a equação 3.8 fica:

$$n_i(E_{ip} + E_{rp}) = n_t E_{tp} \quad (3.10)$$

Calculando \vec{E}_{tp} através da equação 3.9 e substituindo na equação 3.10, assumindo que $\theta_i = \theta_r$, obtemos a amplitude do coeficiente de Fresnel para a reflexão.

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_t \cos(\theta_i) - n_i \cos(\theta_t)}{n_t \cos(\theta_i) + n_i \cos(\theta_t)} \quad (3.11)$$

Obtendo \vec{E}_{rp} pela equação 3.9 e substituindo este na equação 3.10, obtemos amplitude do coeficiente de Fresnel para a transmissão:

$$t_s = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_i \cos(i)}{n_t \cos(\theta_i) + n_i \cos(\theta_t)} \quad (3.12)$$

No caso da polarização ser perpendicular (s) ao plano de incidência, os coeficientes de Fresnel são dados por [21]:

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_i \cos(\theta_i) - n_t \cos(\theta_t)}{n_i \cos(\theta_i) + n_t \cos(\theta_t)} \quad (3.13)$$

e

$$t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_i \cos(\theta_i)}{n_i \cos(\theta_i) + n_t \cos(\theta_t)} \quad (3.14)$$

A Figura 3.4 representa um modelo de multicamadas construído para um filme fino formado num substrato (ambiente/filme fino/substrato), onde o modelo óptico é representado pelo índice de refração complexo e pela espessura de cada camada onde N_0 , N_1 e N_2 são, respectivamente, os índices de refração complexos do ar, do filme fino e do substrato. Quando a absorção do sinal no filme fino é baixa, o sinal incidente é reflectido na superfície do filme e na interface filme fino/substrato. No caso da primeira reflexão na superfície do filme fino (sinal primário) esta coincide com o sinal reflectido, já na interface filme fino/substrato (feixe secundário) ocorre interferência. A diferença de fase entre o sinal primário e secundário pode ser obtida considerando que o sinal primário é reflectido no ponto A e atinge o ponto D, Figura 3.4 [21].

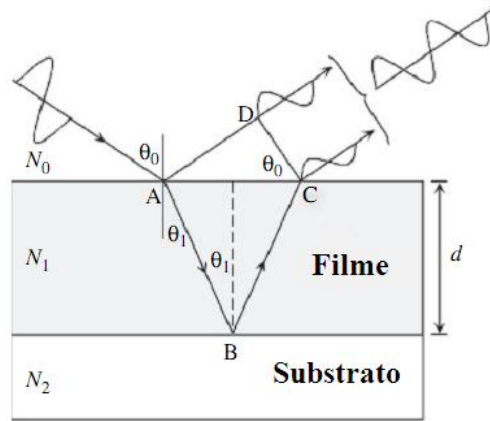


Figura 3.4 – Ilustração de interferência óptica num filme fino formado sobre um substrato [21].

A diferença óptica entre o sinal primário e secundário é dada por $\overline{AB} + \overline{BC} - \overline{AD}$. Sabendo que $K = 2\pi N/\lambda$, a diferença de fase total entre os dois sinais é expressa por:

$$\alpha = \frac{2\pi N_1}{\lambda} (\overline{AB} + \overline{BC}) - \frac{2\pi N_0}{\lambda} \overline{AD} \quad (3.15)$$

Através das relações trigonométricas, $\overline{AD} = \overline{AC} \sin(\theta_0)$ e $\overline{AC} = 2d \operatorname{tg}(\theta_1)$, usando a lei de Snell temos que :

$$\overline{AD} = 2d \frac{\sin^2(\theta_1)}{\cos(\theta_1)} \cdot \frac{N_1}{N_0} \quad (3.16)$$

Substituindo a equação $d/\cos(\theta_1)$ a equação 3.15 a diferença de fase entre o sinal primário e secundário é dada por:

$$\alpha = \frac{4\pi d N_1}{\lambda} \cos(\theta_1) \quad (3.17)$$

em que α é a variação de fase total no sinal secundário. Em geral, a diferença de fase entre a superfície e a interface é dada em função de β , $\alpha = 2\beta$, em que β é dado por:

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} N_1 \cos(\theta_1) = \frac{2\pi d}{\lambda} (N_1^2 - N_0^2 \sin^2(\theta_0))^{\frac{1}{2}} \quad (3.18)$$

Na Figura 3.5, o coeficiente de reflexão do sinal primário é dado por r_{01} . Por outro lado, a variação de fase causada pela diferença nos percurso ópticos é dada por $\exp(-i2\beta)$, logo o sinal é dado por $\exp\{i[wt - (Kx + 2\beta) + \delta]\}$.

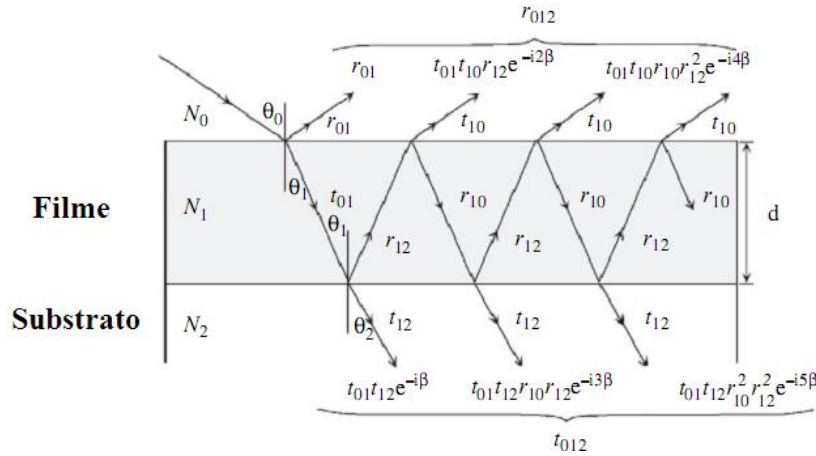


Figura 3.5 - Ilustração de um modelo óptico para uma estrutura formada por ambiente/filme fino/substrato. Na figura $r_{jk}(t_{jk})$ representa a amplitude do coeficiente de reflexão (transmissão) [21].

Multiplicando as variações de fase e as amplitudes dos coeficientes em cada interface, obtêm-se $t_{01}t_{10}r_{12}\exp(-i2\beta)$ para o sinal secundário. O coeficiente de reflexão para a estrutura de multicamadas da Figura 3.5 é expresso a partir da soma de todas as ondas reflectidas [21].

$$r_{012} = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2e^{-i4\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}^2r_{12}^3e^{-i6\beta} + \dots \quad (3.19)$$

O coeficiente de transmissão é obtido de forma similar:

$$t_{012} = t_{01}t_{12}e^{-i\beta} + t_{01}t_{12}r_{10}r_{12}e^{-i3\beta} + t_{01}t_{12}r_{10}^2r_{12}^2e^{-i5\beta} + \dots \quad (3.20)$$

De acordo com a literatura, os coeficientes de reflexão podem ser expressos da seguinte forma [21]:

$$r_{012} = r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta}}{1 - r_{10}r_{12}e^{-i2\beta}} \quad (3.21)$$

Tendo em conta as equações 3.19 e 3.20, $r_{10} = -r_{01}$ e $t_{01}t_{10} = 1 - r_{01}^2$ a equação 3.21 pode ser escrita na seguinte forma:

$$r_{012} = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}} \quad (3.22)$$

Através da equação 3.22, obtemos os coeficientes de reflexão para p e s , e fazendo um raciocínio análogo obtemos, também, os coeficientes de transmissão.

$$r_{012,p} = \frac{r_{01,p} + r_{12,p}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01,p}r_{12,p}e^{-i2\beta}} \quad r_{012,s} = \frac{r_{01,s} + r_{12,s}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01,s}r_{12,s}e^{-i2\beta}} \quad (3.23)$$

$$t_{012,p} = \frac{t_{01,p}t_{10,p}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01,p}r_{12,p}e^{-i2\beta}} \quad t_{012,s} = \frac{t_{01,s}t_{10,s}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01,s}r_{12,s}e^{-i2\beta}} \quad (3.24)$$

No caso do meio material ser absorvente, o índice de refração é complexo, dada pela equação 3.6.

Quando uma amostra é irradiada por um feixe de luz polarizada, o sinal reflectido apresenta um estado de polarização diferente do sinal incidente. Este efeito é ilustrado na Figura 3.6.

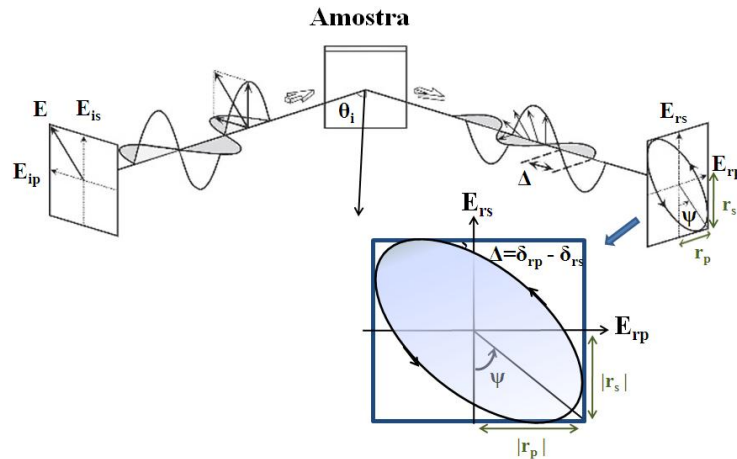


Figura 3.6 - Ilustração do estado de polarização do sinal após a reflexão na amostra [21].

A análise feita por elipsometria quantifica a diferença de fase entre \vec{E}_{rs} e \vec{E}_{rp} em termos dos parâmetros Δ e Ψ , sendo que [21,22]:

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \quad (3.25)$$

e

$$\text{tg}(\Psi) = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (3.26)$$

Em elipsometria é usual representar a mudança de polarização após a reflexão na superfície duma amostra pelo parâmetro ρ , sendo que ρ é dado por [21,22,23]:

$$\rho = \text{tg}(\Psi) e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (3.27)$$

A equação 3.27 é, normalmente, designada pela equação fundamental da elipsometria [2]. Tendo em conta as expressões dos coeficientes de Fresnel para a reflexão, já descritos anteriormente, (equações 3.11 e 3.13), pode-se obter o índice de refração de uma amostra de monocamada com substrato infinito, através de

$$N_t = N_i \sin(\theta_i) \sqrt{1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho}\right)^2 \text{tg}^2 \theta_i} \quad (3.28)$$

Para uma estrutura de multicamadas, o índice de refração é calculado, através de modelos de dispersão. Na elipsometria os dados extraídos são, usualmente, expressos, através dos parâmetros I_s e I_c [21,23,24]:

$$I_s = \sin(2\Psi) \sin(\Delta) \quad (3.29)$$

$$I_c = \sin(2\Psi) \cos(\Delta) \quad (3.30)$$

3.2. Modelos de dispersão do índice refração

A caracterização por elipsometria espectroscópica de um determinado filme pressupõe que se considere o índice de refração dependente do comprimento de onda.

Para descrever a variação do índice de refração com o comprimento de onda para os diversos materiais, estão disponíveis vários modelos de dispersão. Os modelos de dispersão são classificados em quatro grupos [21,23]:

➤ **Modelos empíricos** - são baseados expressões polinomiais. Os exemplos mais importantes são: de Cauchy, de Sellmeier, de Conrady e Briot . Estes podem ser usados no caso do índice de refração variar linearmente numa determinada região espectral [21,23].

➤ **Modelos de osciladores clássicos** - derivam das equações do movimento para partículas com carga. Os modelos mais conhecidos são o de oscilador de Lorentz e de Drude. O modelo do oscilador de Lorentz é usado para descrever as propriedades de materiais dielétricos transparentes com baixa absorção. No caso do modelo do oscilador de Drude é mais aplicado a metais [21,23].

➤ **Modelos de osciladores para matérias amorfas** - Na tecnologia de filmes finos existe um grande lote de materiais amorfos ou estrutura quase amorfa. As propriedades ópticas destes materiais dependem fortemente das condições de crescimento. O modelo de Tauc Lorentz é o mais importante para materiais amorfos [21,23].

➤ **Modelos baseados em transições** – Estes modelos são usados para descrever transições por excitação entre as bandas dum semicondutor. Neste caso o modelo mais utilizado é o de Adachi, que tem em consideração as transições na banda de valência e na banda de condução [21,23].

Os materiais utilizados neste trabalho são transparentes na região do visível do espectro electromagnético.

Neste trabalho, foi usado o modelo de Lorentz, descrito pela seguinte equação:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega} \quad (3.31)$$

onde ε_{∞} é a constante dielétrica relativa para altas frequências, ε_s é a constante dielétrica relativa estática, ω_0 é a energia de transição, Γ_0 é a constante de amortecimento, que como já foi referido anteriormente para materiais transparentes é aproximadamente zero, e ω é a energia do sinal incidente. Os valores de ω , e Γ_0 são expressos em unidades de eV. Usualmente, o índice de refração é calculado pela relação [23]:

$$N^2 = \varepsilon \quad (3.32)$$

em que $N = n - iK$ e representa o índice de refração complexo. No caso de materiais transparentes ($K = 0$) $n^2 = \varepsilon$.

Tendo em conta esta relação o erro associado ao índice de refração é dado por [23]:

$$\Delta n = \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} \Delta \varepsilon \quad (3.33)$$

Para determinar o erro associando à componente real do índice de refração, foi separada a parte real da imaginária da expressão 3.31:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_0^4 - (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_0^2\omega^2}{\omega_0^4 + \omega^4 - 2\omega_0^2\omega^2 + \Gamma_0^2\omega^2} + \left(\frac{-(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_0\Gamma_0\omega}{\omega_0^4 + \omega^4 - 2\omega_0^2\omega^2 + \Gamma_0^2\omega^2} \right) i \quad (3.34)$$

A fórmula de propagação de erros aplicada a este caso para a parte real é expressa da seguinte forma:

$$\Delta \varepsilon = \sqrt{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varepsilon_s} \Delta \varepsilon_s \right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varepsilon_\infty} \Delta \varepsilon_\infty \right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \omega_0} \Delta \omega_0 \right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma_0} \Delta \Gamma_0 \right)^2} \quad (3.35)$$

Aplicando a formula de propagação de erros, equação 3.35, à equação 3.34, o erro da permissividade relativa ($\Delta\varepsilon$) é dado por:

$$\Delta\varepsilon = \left(\begin{aligned} & \left(\frac{\omega_0^4 - \omega_0^2 \cdot \omega^2}{\omega_0^4 + \omega^4 - 2\omega_0^2 \cdot \omega + \Gamma_0^2 \cdot \omega^2} \cdot \Delta\varepsilon_s \right)^2 \\ & + \left(1 + \frac{-\omega_0^4 + \omega_0^2 \cdot \omega^2}{\omega_0^4 + \omega^4 - 2\omega_0^2 \cdot \omega + \Gamma_0^2 \cdot \omega^2} \cdot \Delta\varepsilon_\infty \right)^2 \\ & + \left(\left(\frac{(4 \cdot (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \omega_0^3 - 2 \cdot (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \omega_0 \cdot \omega^2) \cdot (\omega_0^4 + \omega^4 - 2\omega_0^2 \cdot \omega + \Gamma_0^2 \cdot \omega^2)}{(\omega_0^4 + \omega^4 - 2\omega_0^2 \cdot \omega + \Gamma_0^2 \cdot \omega^2)^2} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \frac{((\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \omega_0^4 - ((\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \omega_0^2 \cdot \omega^2) \cdot (4 \cdot \omega_0^3 - 4 \cdot \omega_0 \cdot \omega^2))}{(\omega_0^4 + \omega^4 - 2\omega_0^2 \cdot \omega + \Gamma_0^2 \cdot \omega^2)^2} \right) \Delta\omega_0 \right. \\ & \quad \left. + \left(\frac{-((\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \omega_0^4 - (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \omega_0^2 \cdot \omega^2) \cdot 2 \cdot \Gamma_0 \cdot \omega^2}{(\omega_0^4 + \omega^4 - 2\omega_0^2 \cdot \omega + \Gamma_0^2 \cdot \omega^2)^2} \cdot \Delta\Gamma_0 \right)^2 \right)^2 \end{aligned} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.36)$$

Capítulo 4 - Medição do índice de refração dos guias de ondas planares de híbridos orgânicos-inorgânicos

4.1. Detalhes experimentais

Para medição dos parâmetros para I_c e I_s (eq. 3.29 e 3.30) de cada filme e do substrato foi usado um elipsometro HORIBA Scientific-AutoSE, que funciona na região espectral de 440-850 nm [23]. A análise dos dados foi processada no *software* DeltaPsi2, de modo a calcular o índice de refração. Foram feitos alguns testes preliminares, variando os valores do tempo de integração de 50 a 150 ms, com um número de acumulações entre 10 e 20 e usando três áreas para análise do filme, $100 \times 100 / 250 \times 250 / 500 \times 250 \mu\text{m}^2$. Verificou-se que os resultados das medições eram invariáveis. Usou-se, então, um tempo de integração de 50 ms, 20 acumulações e foi usada uma área de medição de $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ para todas as medidas, Figura 4.1.

No processo de medida, os filmes foram colocados na plataforma do elipsómetro, e depois foi efectuada a focagem do filme, para tal variava-se o valor da coordenada z . Posteriormente foi seleccionada a zona do filme a analisar através do movimento da plataforma segundo x e y . Foram feitas medidas em dois locais distintos do filme, local 1 (L1) e local 2 (L2), para o substrato foi feita uma medida em L1.

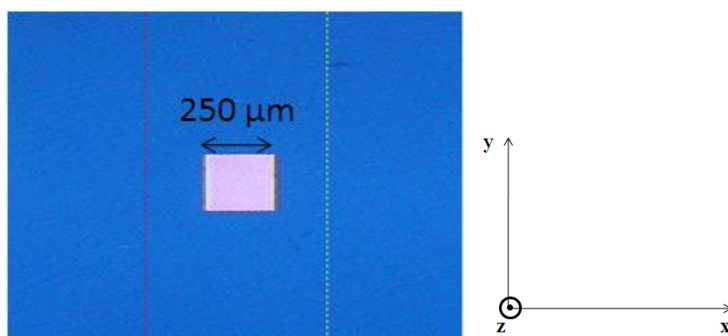


Figura 4.1 Ilustração da posição (L1) usada para medição por elipsometria num filme d-UZ20.

No tratamento de dados foi usado o modelo de dispersão de Lorentz. A Figura 4.2 ilustra a janela do programa usado no cálculo parâmetros I_s , I_c , do substrato. Os parâmetros obtidos para o substrato foram usados como valores constantes em todos os filmes analisados, Tabela 4.1.

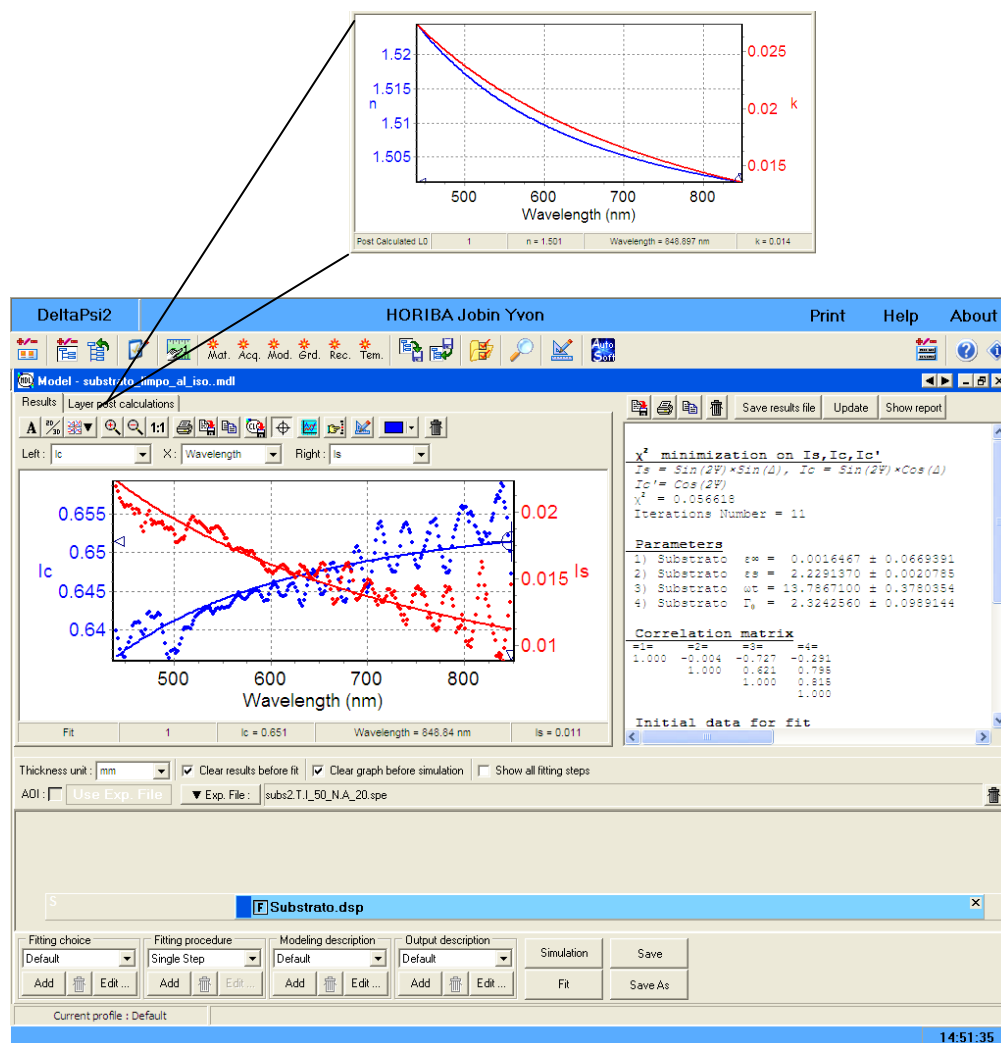


Figura 4.2 Imagem da janela do programa Delta Psi2 usado para determinar os parâmetros do substrato.

Tabela 4.1 Parâmetros do modelo de Lorentz para o substrato

Parâmetros de Lorentz e o respectivo erro	
$\varepsilon_{\infty} \pm \Delta \varepsilon_{\infty}$	$0,20 \pm 0,056$
$\varepsilon_s \pm \Delta \varepsilon_s$	$2,24 \pm 0,17$
$\omega_t \pm \Delta \omega_t$	$13,60 \pm 0,37$
$\Gamma_0 \pm \Delta \Gamma_0$	$2,286 \pm 0,076$

Procedeu-se, então, ao ajuste do modelo aos parâmetros I_s e I_c medidos para obter os valores das variáveis do modelo de dispersão para o substrato, Tabela 4.1. Estes valores foram usados no modelo de dispersão do substrato e ficaram invariantes no tratamento de dados das restantes amostras.

Tendo analisado o substrato, procedeu-se à construção de modelos estruturais para calcular o índice de refração dos guias de onda planares, em que os parâmetros do modelo de Lorentz, equação 3.31, eram otimizados de modo descrever os dados experimentais de I_s e I_c e a escolha do modelo mais adequado foi baseada no erro de ajuste (χ^2), conforme detalhado a seguir. O modelo mais simples, considera apenas o substrato e o material depositado, Figura 4.3 a). Em seguida, adicionou-se rugosidade ((Figura 4.3 b), camada C2) na superfície do filme e o modelo era composto por uma camada referente ao substrato e outra composta por ar e material depositado. O terceiro cenário inclui o modelo estrutural da Figura 4.3 c), considerando a rugosidade da superfície do substrato, constituído por uma camada intermédia (C1) composta por 50% de material e de substrato e uma camada com o material d-UZX depositado (C2).

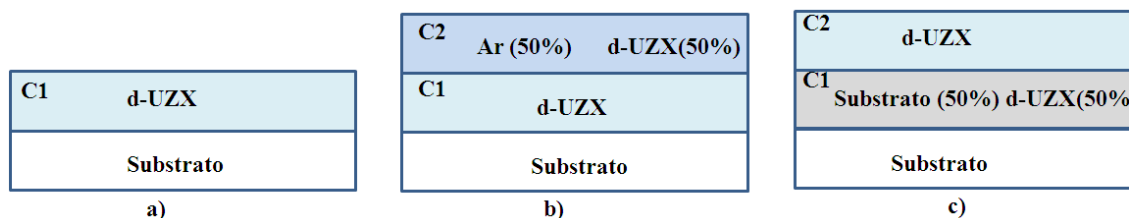


Figura 4.3 – Esquema de diferentes modelos da estrutura dos guias de onda planares d-UZX, analisados para o estudo por elipsometria.

De referir que em todos estes modelos, os parâmetros do modelo de dispersão usados para o substrato eram fixos, Tabela 4.1, sendo que apenas os parâmetros (espessura da camada e índice de refração) do d-UZX foram considerados como variáveis. O modelo que conduziu a um melhor acordo com os dados experimentais (avaliado pelo menor valor de χ^2) é aquele esquematizado na Figura 4.3 c).

O processo de ajuste foi iniciado pela optimização do valor da espessura. O modelo de dispersão de Lorentz foi aplicado a vários filmes (para cada concentração de ZrOMc), fixando para o valor da espessura o intervalo [5-10] μm (com um incremento de 0,5 μm). O valor da espessura, resultante da minimização foi usado como referência para reduzir o intervalo e o incremento do ajuste.

Foi usada uma ferramenta do *software* DeltaPsi2, dada pelo nome *Bound multimodel*. Esta ferramenta permite a determinação da espessura do filme nos locais L1 e L2 (Figura 4.1) e faz convergir o índice de refração para um valor.

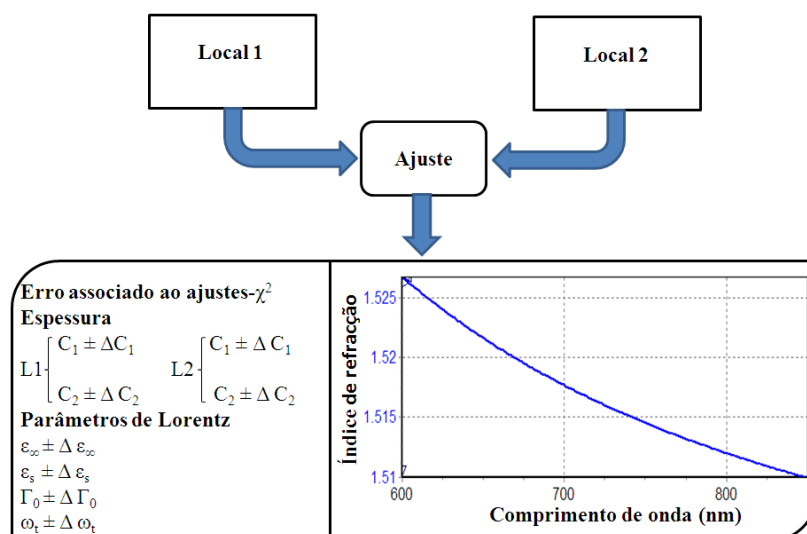


Figura 4.4 - Esquema do processo de obtenção do índice de refração e da espessura de cada cama C1 e C2.

4.2. Índice de refração dos filmes

Foram analisados 20 filmes de cada amostra (d-UZ20, d-UZ40 e d-UZ60), para os quais foi determinado o índice de refração de cada filme e o respectivo valor médio e desvio padrão. No caso do filme não dopado (d-U600) o índice de refração foi obtido pela análise de um só filme.

No ajuste do modelo de Lorentz aos dados experimentais, para determinar o índice de refração, está associado um erro aos parâmetros do modelo. Tendo em conta as equações 3.33 e 3.36, o erro absoluto associado à determinação do índice de refração é $\Delta n = 0,0007$. Os resultados de elipsometria espectroscópica foram limitados à gama de comprimentos de onda de 600-850 nm, pois os di-ureasis absorvem e emitem na região espectral de 450-600 nm [25], o que provoca uma alteração na polarização e, consequentemente, uma influência directa nos dados adquiridos.

4.2.1. Influência da concentração de tetra-propóxido de zircónio

A Figura 4.5 ilustra a variação do valor do índice de refração com o comprimento de onda para os guias de onda planares dopados com diferentes concentrações de ZrOMc. Por uma questão de comparação é incluída a mesma variação para o di-ureasil não dopado. d-U(600). De acordo com a dependência esperada, observa-se um decréscimo do valor do índice de refração com o aumento do comprimento de onda.

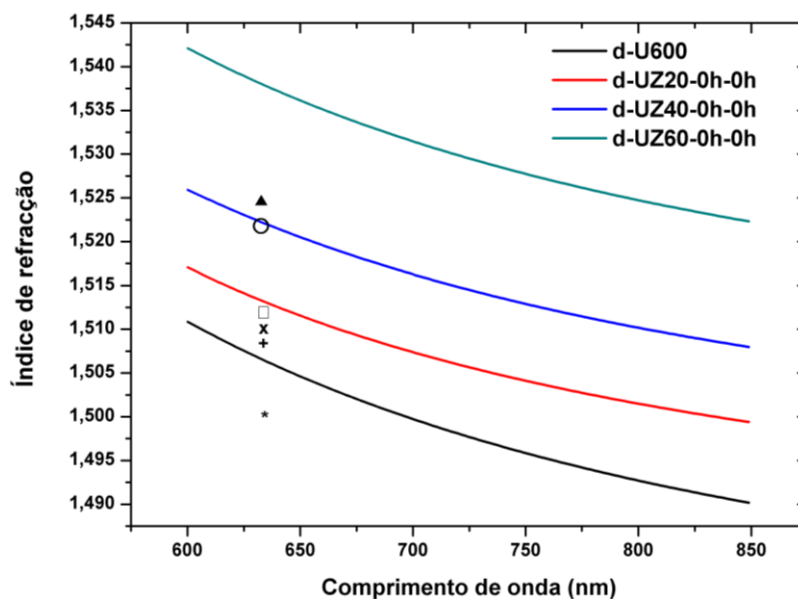


Figura 4.5 - Variação do índice de refração com a concentração de ZrOMc. (*) d-U600:ZPO (1:0,05), (+) d-U600:ZPO (1:0,05), (x) d-U600:ZPO (1:0,05), (□) d-U600:MAPTMS:ZPO (1:2:0,10), (○) d-U600:MAPTMS:ZPO (1:2:0,30), (▲) d-U600:MAPTMS:ZPO (1:2:0,40) [11].

Analisado o efeito da adição de diferentes concentrações de ZrOMc, observa-se que com o aumento da concentração de ZrOMc entre 20 % molar e 60 % molar, o valor do índice de refração aumenta. Este aumento do valor do índice de refração deve-se à diminuição da fração polimérica do filme com a adição de ZrOMc, conforme descrito na literatura para sistemas híbridos análogos aos di-ureasis [26,27]. Os valores para o índice de refração são similares àqueles reportados para sistemas análogos (símbolos indicados na Figura 4.5).

Para facilitar a nossa análise, a Figura 4.6 mostra a variação do valor do índice de refração para o comprimento de onda de 635 nm.

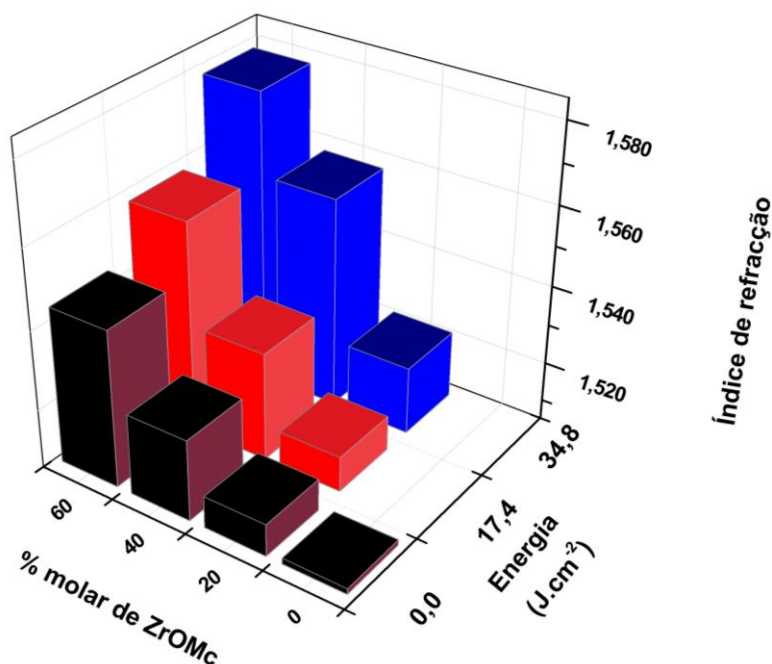


Figura 4.6 – Ilustração da variação do índice de refração para 635 nm, com a concentração de ZrOMc e com a energia associada ao tempo de exposição à radiação UV.

Este procedimento não perde generalidade na interpretação dos dados a outros comprimentos de onda uma vez que, na maioria dos casos, as curvas de dispersão para os diferentes guias de onda planares são paralelas (Figura 4.5). Por outro lado, a escolha deste comprimento de onda (635 nm) permite uma comparação directa com dados na literatura para o índice de refração de materiais semelhantes medidos por outras técnicas, em particular, acoplamento por prisma. Para 635nm, Figura 4.6, a maior variação do índice de refração (relativamente ao híbrido não dopado) ocorre para a maior concentração de ZrOMc testada (d-UZ60), correspondendo a um salto de índice de $\Phi_n=0,0314$.

A Figura 4.7 mostra que o valor do índice de refração aumenta de forma linear com o aumento da concentração de ZrOMc, a tabela 4.2 mostra os resultados do ajuste linear aos dados da Figura 4.7, mostrando uma taxa de variação do valor do índice de refração com o aumento da concentração de ZrOMc de 0,00052, para esta gama de concentrações estudadas (20-60 % molar). A análise da dependência do valor do índice de refração com a incorporação de concentrações mais elevadas, está fora do âmbito desta tese. No entanto, posso referir que é espectável, de acordo com resultados preliminares, uma saturação do valor em torno de concentrações próximas de 80 % molar.

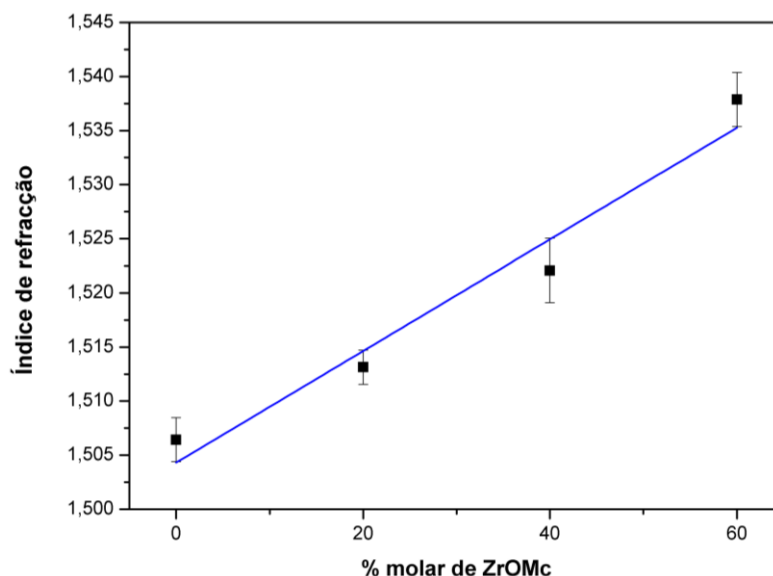


Figura 4.7 - Variação do índice de refração com a concentração de ZrOMc para um comprimento de onda de 635 nm. A linha a cheio representa o melhor ajuste, usando uma equação linear.

Tabela 4.2 Dados da interpolação linear, $n(x) = n_0 + m \times x$, ilustrada na Figura 4.7

λ (nm)	$n_0 \pm \Delta n_0$	$m \pm \Delta m$		Coefficiente de correlação R^2
635,0 nm	$1,5043 \pm 0,0016$	0,00052	0,00005	0,94

4.2.2. Influência da exposição à radiação UV

A Figura 4.8 ilustra a variação do índice de refração com o comprimento de onda para os guias de onda planares dopados com diferentes concentrações de ZrOMc e expostos a diferentes valores de energia UV. À semelhança da análise anterior, observa-se um decréscimo do valor do índice de refração com o aumento do comprimento de onda. Analisado o efeito da exposição UV, observa-se que para todas as concentrações de ZrOMc entre 20 % molar e 60 % molar, o valor do índice de refração aumenta. Podemos, também, constatar que o índice de refração aumenta com o tempo de exposição das amostras à radiação UV. Este aumento do valor do índice de refração está relacionado com a polimerização das ligações C=C presentes no McOH e á contração do material na região exposta [5,28].

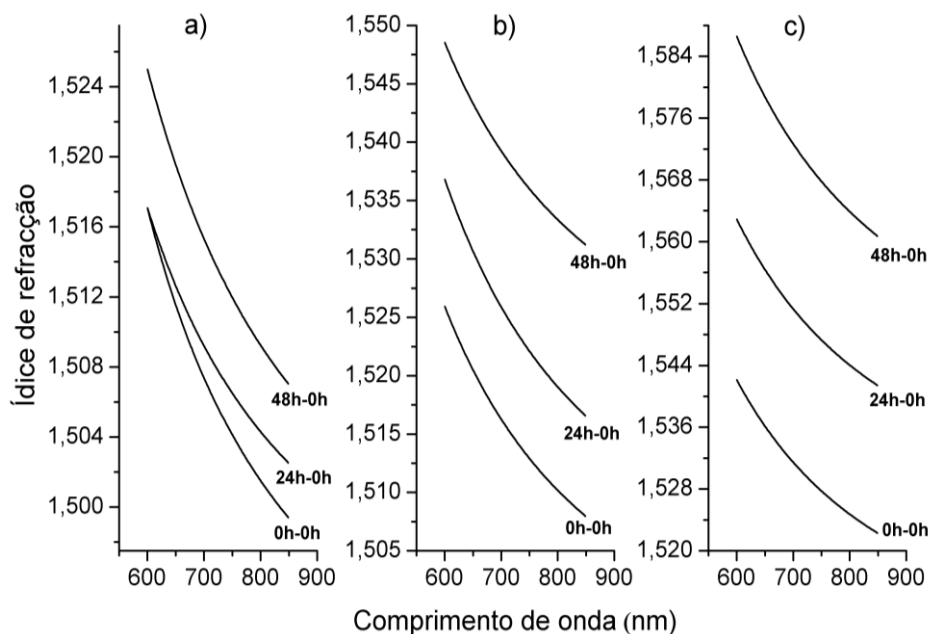


Figura 4.8 - Variação do índice de refração com a exposição a UV em função do comprimento de onda para as amostras (a) d-UZ20, (b) d-UZ40 e (c) d-UZ60.

Analisando a Figura 4.8 verifica-se que a variação do índice de refração com a exposição à radiação UV é diferente para as três concentrações de ZrOMc. Em particular, quanto maior é a concentração maior é o salto de índice de refração devido ao maior número de ligações C=C.

Na Figura 4.6 verifica-se que o índice de refração dos guias de onda planares d-UZ20 praticamente não varia com 24h ($17,4 \text{ J.cm}^{-2}$) de exposição à radiação UV, sendo a variação de $\Phi n = 0,0008$. Os guias de onda planares que apresentam maior variação do índice de refração são os d-UZ60, $\Phi n = 0,0408$. Com o aumento do tempo de exposição verifica-se um aumento na variação do índice de refração, pois a taxa de variação dos três tipos de guias é sempre positiva, Tabela 4.3. A Figura 4.9 detalha esta variação, evidenciando uma variação linear na gama de energia UV usada para a exposição. Na Tabela 4.3 indicamos os resultados do ajuste linear a cada guia de onda planar estudado, onde mostra que a taxa de variação do índice de refração com a dose de radiação UV é superior para a amostra d-UZ60, registrando o valor de $0,00097 \text{ h}^{-1}$.

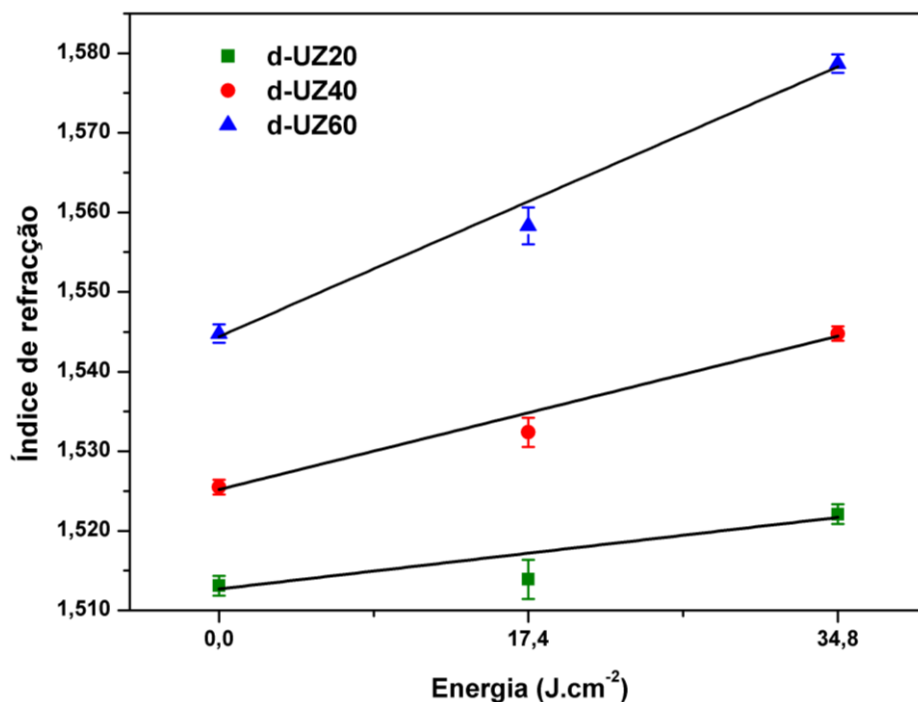


Figura 4.9 - Ilustração da variação do índice de refração para 635 nm com a variação da energia associada ao tempo de exposição à radiação UV. As linhas a cheio representam o melhor ajuste, usando uma equação linear.

Tabela 4.3 Dados da interpolação linear, $n(x) = n_0 + m \times x$, ilustrada na Figura 4.9 para o comprimento de onda de 635 nm.

Amostra	$n_0 \pm \Delta n_0$	$m \pm \Delta m$	Coeficiente de correlação R^2
d-UZ20	$1,5126 \pm 0,0017$	$0,00026 \pm 0,00007$	0,86
d-UZ40	$1,5252 \pm 0,0013$	$0,00055 \pm 0,00005$	0,98
d-UZ60	$1,5442 \pm 0,0016$	$0,00097 \pm 0,00007$	0,99

4.2.3. Envelhecimento

Na Figura 4.10 é visível a variação do índice de refração com o comprimento de onda para os guias de onda planares dopados com diferentes concentrações de ZrOMc e diferentes tempos de envelhecimento.

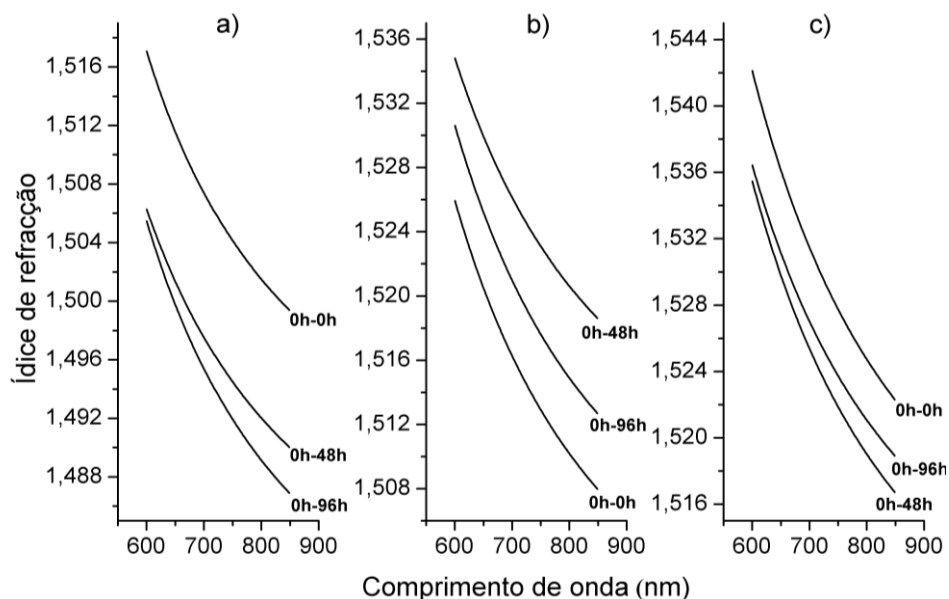


Figura 4.10 - Variação do índice de refração com o tempo de envelhecimento em função do comprimento de onda para as amostras (a) d-UZ20, (b) d-UZ40 e (c) d-UZ60, não expostas à radiação UV.

Como já foi verificado anteriormente, observa-se uma diminuição do valor do índice de refração com o aumento do comprimento de onda. Analisado a influência do tempo de envelhecimento no índice de refração, verifica-se que para todas as concentrações de ZrOMc entre 20 % mol e 60 % molar, o valor do índice varia de forma distinta, como é visível na Figura 4.11. Para guias de onda planares d-UZ20 regista-se uma diminuição do índice de refração com o tempo de envelhecimento. Nos guias de onda planares d-UZ40 o índice de refração aumenta após as primeiras 48h e depois diminui quando estas são envelhecidas durante 96 h e para d-UZ60 verifica-se uma diminuição do índice de refração quando estas são envelhecidas durante 48h e um aumento depois de sujeitar os guias de onda planares a mais 48h de envelhecimento.

A análise da diferente resposta ao tempo de envelhecimento com diferentes concentrações de ZrOMc está fora do âmbito deste trabalho, requerendo que sejam analisadas mais concentrações para estabelecer a gama de alternâncias de comportamentos. Podemos, no entanto, sugerir que para diferentes concentrações de ZrOMc o estado de condensação possa não ser o mesmo.

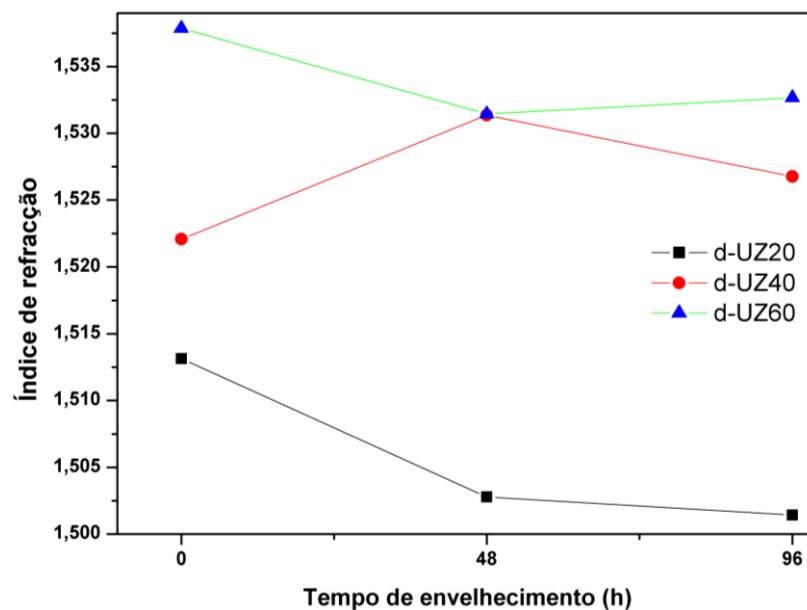


Figura 4.11 - Ilustração da variação do índice de refração para 635 nm com o aumento do tempo de envelhecimento. As linhas são guias visuais.

A Figura 4.12 ilustra a variação do índice de refração de amostras com o comprimento de onda para guias planares modificados com diferentes concentrações ZrOMc expostos 24h ($17,4 \text{ J.cm}^{-2}$) à radiação UV e com diferentes períodos de envelhecimento.

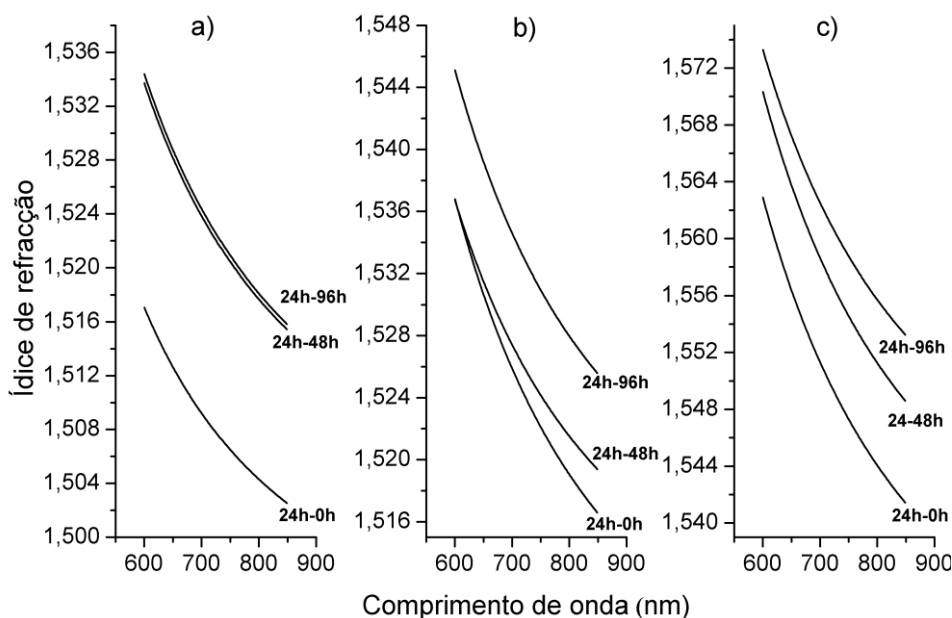


Figura 4.12 - Variação do índice de refração com o tempo de envelhecimento em função do comprimento de onda para as amostras (a) d-UZ20 (b) d-UZ40 e (c) d-UZ60, expostas 24 h a UV.

Verifica-se que após a exposição UV, a variação do valor do índice de refração com o tempo de envelhecimento seguem o mesmo andamento para todas as concentrações, contrariamente ao observado antes da exposição (Figura 4.10 e Figura 4.11). Em particular, o valor do índice de refração aumenta com o tempo de envelhecimento para todos os guias de onda planares com diferentes concentrações de ZrOMc (20-60 % molar), Figura 4.13. O índice de refração dos guias planares d-UZ20 após o segundo envelhecimento de 48h atinge um patamar.

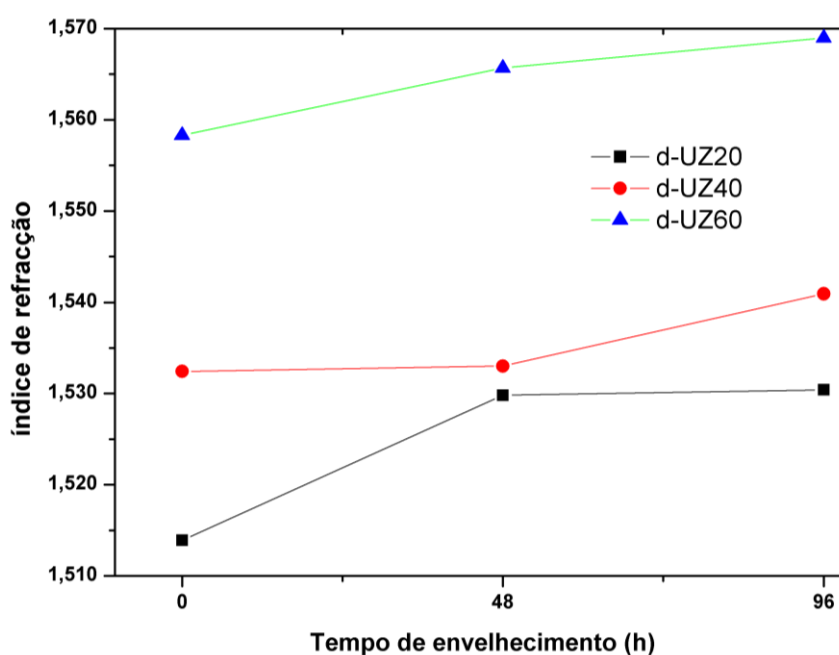


Figura 4.13 - Ilustração da variação do índice de refração para 635 nm das amostras já expostas à radiação UV durante 24h com o aumento do tempo de envelhecimento. As linhas são guias visuais.

A variação do índice de refração com o envelhecimento para guias de onda planares dopados com diferentes concentrações ZrOMc já expostas 48h a UV é visível na Figura 4.14.

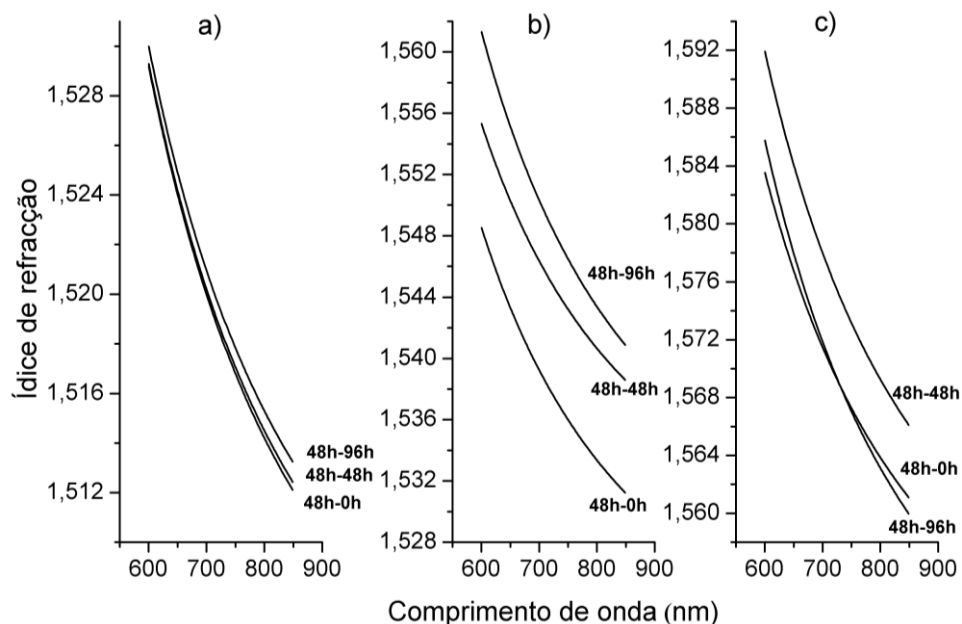


Figura 4.14 - Variação do índice de refração com o tempo de envelhecimento em função do comprimento de onda para as amostras d-UZ20 (a), d-UZ40 (b) e d-UZ60 (c) expostas 48h à radiação UV.

Verifica-se, também, que os guias de onda planares d-UZ20 após envelhecimento mantêm o índice de refração inalterado, fazendo antever a sua saturação, no caso dos d-UZ40 existe um aumento linear do índice de refração com o aumento do tempo de envelhecimento para uma gama de tempo de envelhecimento entre 0-98h, ver Figura 4.15. Os guias de onda planares d-UZ60 registam um aumento após as primeiras 48h de envelhecimento e quando envelhecidas pela segunda vez mais 48h o índice de refração diminui aproximando-se do valor de índice de refração das amostras não envelhecidas.

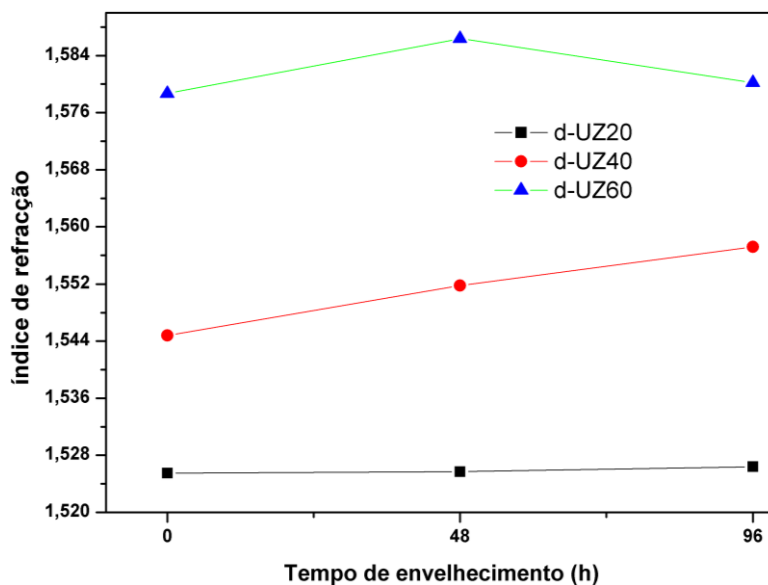


Figura 4.15 - Ilustração da variação do índice de refração para 635 nm das amostras já expostas à radiação UV durante 48h com o aumento do tempo de envelhecimento. As linhas são guias visuais.

Nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 é ilustrada a variação do valor de índice de refração para 635 nm, com a energia associada ao tempo de exposição à radiação a UV e com tempo de envelhecimento, para cada guia de onda planar dopado com diferentes concentrações de ZrOMc.

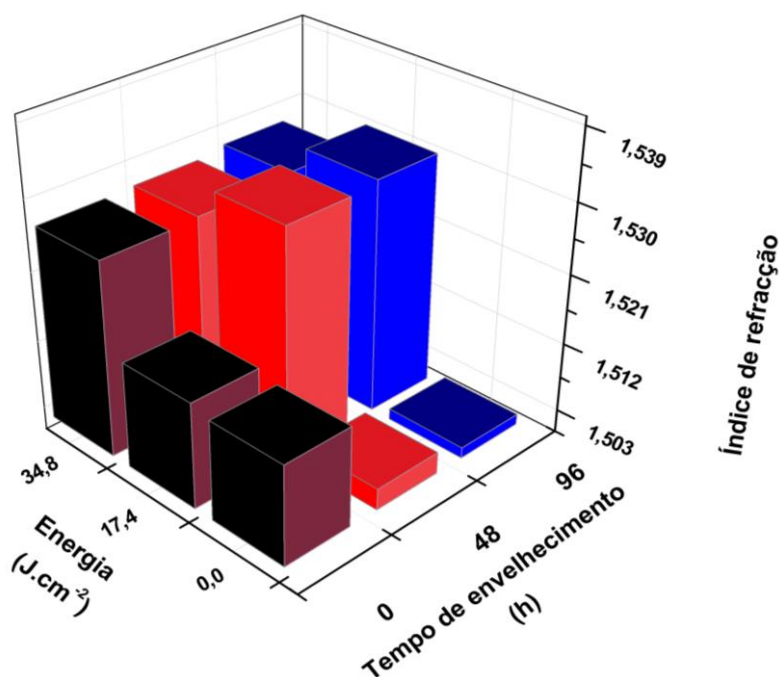


Figura 4.16 - Ilustração da variação do índice de refração para 635 nm, com o tempo de envelhecimento e com a energia associada ao tempo de exposição à radiação UV para as amostras d-UZ20.

Tendo em conta a Figura 4.16 verificamos que o maior aumento de índice de refração para os guias de onda planares d-UZ20 é observada quando estas são sujeitas a uma energia de $17,4 \text{ Jcm}^{-2}$ devido à radiação UV e posteriormente envelhecidas durante 48h e 96h, sendo a variação do índice refração de $\Phi n=0,0158$ e $\Phi n=0,0165$ respectivamente. No caso dos guias de onda planares não expostos, o índice de refração diminui com o tempo de envelhecimento registando uma variação de $\Phi n=-0,0104$ e de $\Phi n=-0,0117$ para 48 e 98h de envelhecimento.

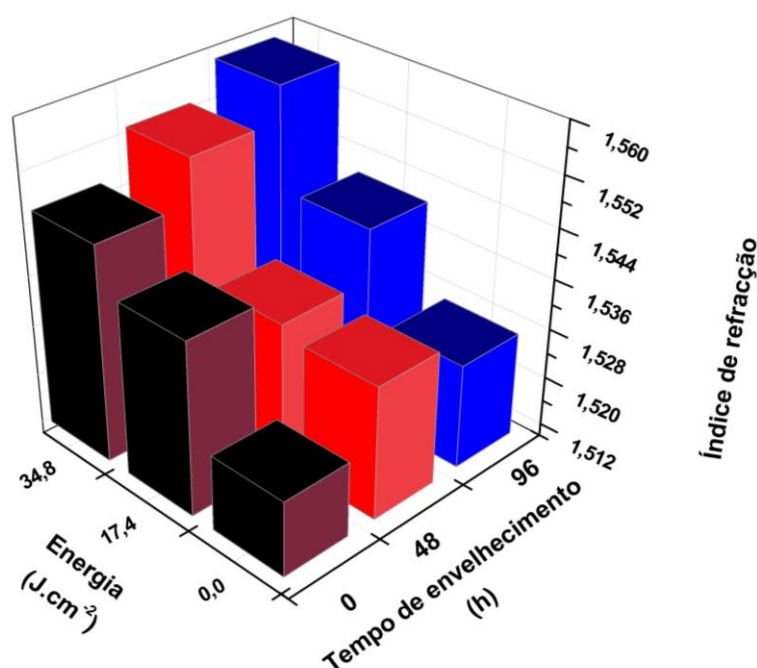


Figura 4.17 - Ilustração da variação do índice de refração para 635 nm, com tempo de envelhecimento e com a energia associada ao tempo de exposição à radiação UV para as amostras d-UZ40.

Pela observação da Figura 4.17 é visível que as maiores variações do índice de refração para os guias de onda planares d-UZ40 é verificada quando estes são expostos a uma energia de $34,8 \text{ J.cm}^{-2}$ e quando são envelhecidos durante 96h depois de terem sido sujeitos a essa mesma energia, sendo as respectivas variações do índice de refração de $\Phi n=0,0227$ e $\Phi n=0,0124$.

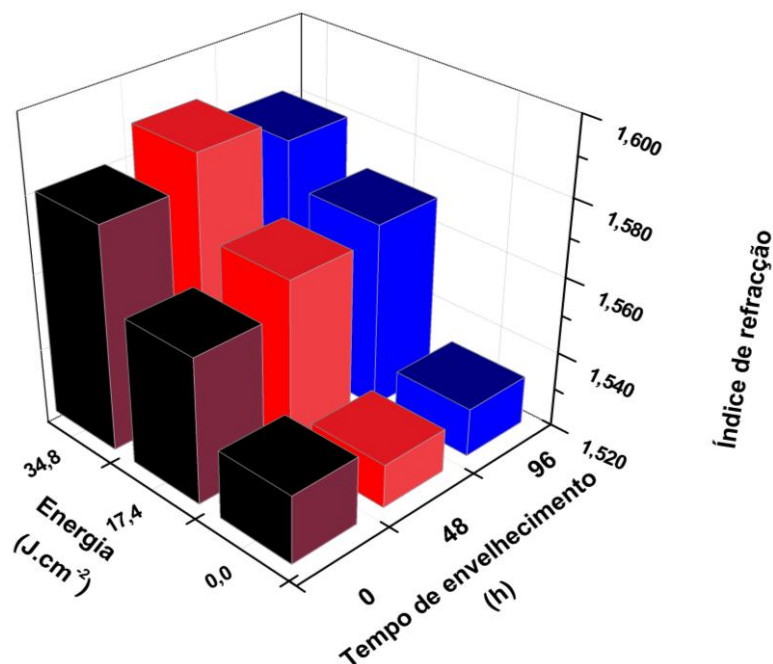


Figura 4.18 - Ilustração da variação do índice de refração 635 nm, com tempo de envelhecimento e com a energia associada ao tempo de exposição à radiação UV para as amostras d-UZ60.

Analisando a Figura 4.18 verifica-se que o maior aumento do índice de refração para os guias de onda planares d-UZ60 é observada quando estas são expostas a uma energia de 34,8 J.cm⁻², registrando uma variação do índice refração de $\Phi_n=0,0408$. No caso dos guias de onda planares não expostos, existe uma diminuição do índice de refração com o tempo de envelhecimento observando-se uma variação de $\Phi_n=-0,0065$ e de $\Phi_n=-0,0052$ para 48 e 98h de envelhecimento.

Tabela 4.4 - Nesta tabela encontram-se os índices de refração médios (\bar{n}) para 635 nm determinados para cada amostra, com o respectivo desvio padrão (σ) associado e a variação do índice de refração (Φn).

Designação	$\bar{n} \pm \sigma$	Φn
d-UZ20_0h_0h	1,5131 \pm 0,0352	-
d-UZ40_0h_0h	1,5221 \pm 0,0407	-
d-UZ60_0h_0h	1,5379 \pm 0,00301	-
d-UZ20_24h_0h	1,5139 \pm 0,0118	0,0008
d-UZ40_24h_0h	1,5324 \pm 0,0181	0,0104
d-UZ60_24h_0h	1,5583 \pm 0,0172	0,0204
d-UZ20_48h_0h	1,5255 \pm 0,0144	0,0124
d-UZ40_48h_0h	1,5448 \pm 0,0150	0,0227
d-UZ60_48h_0h	1,5787 \pm 0,0073	0,0408
d-UZ20_0h_48h	1,5028 \pm 0,0112	-0,0104
d-UZ40_0h_48h	1,5314 \pm 0,0060	0,0093
d-UZ60_0h_48h	1,5314 \pm 0,0127	-0,0065
d-UZ20_0h_96h	1,5014 \pm 0,0112	-0,0117
d-UZ40_0h_96h	1,5268 \pm 0,0163	0,0047
d-UZ60_0h_96h	1,5327 \pm 0,0059	-0,0052
d-UZ20_24h_48h	1,5298 \pm 0,0088	0,0158
d-UZ40_24h_48h	1,5330 \pm 0,0064	0,0006
d-UZ60_24h_48h	1,5657 \pm 0,0216	0,074
d-UZ20_24h_96h	1,5304 \pm 0,0096	0,0165
d-UZ40_24h_96h	1,5411 \pm 0,0045	0,0087
d-UZ60_24h_96h	1,5690 \pm 0,0087	0,0107
d-UZ20_48h_48h	1,5257 \pm 0,0088	0,0001
d-UZ40_48h_48h	1,5518 \pm 0,0183	0,0069
d-UZ60_48h_48h	1,5864 \pm 0,0014	0,0076
d-UZ20_48h_96h	1,5264 \pm 0,0157	0,0009
d-UZ40_48h_96h	1,5572 \pm 0,0133	0,0124
d-UZ60_48h_96h	1,5802 \pm 0,0043	0,0015

Capítulo 5 - Conclusão e trabalho futuro

Neste trabalho, foi usada a técnica de elipsometria espectroscópica, para a caracterização do índice de refração de guias de onda planares de materiais híbridos, diureasis modificados com diferentes concentrações de tetra-propóxido de zircônio estabilizados com ácido metacrílico.

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que índice de refração aumenta linearmente com a concentração de ZrOMc (20%-60% molar), sendo que a maior variação de índice de refração foi registada para os guias de onda planares d-UZ60, $\Phi_n=0,0314$ e a menor observou-se para os guias d-UZ20 com um valor de $\Phi_n=0,0124$.

Analizado o efeito da exposição UV, verificou-se um aumento do valor do índice de refração para todas as concentrações de ZrOMc (20-60% mol). Observou-se também que o índice de refração aumenta com o tempo de exposição das amostras à radiação UV, verificando-se uma relação linear entre o tempo de exposição e índice de refração. Foi ainda possível observar, que quanto maior a concentração de ZrOMc, maior é sensibilidade dos guias de onda planares à radiação UV, registando uma maior taxa de variação para os guias de onda planares d-UZ60, $0,00097 \text{ h}^{-1}$. Com a exposição à radiação UV os guias de onda planares que registaram maior variação de índice de refração, foram os d-UZ60 com uma variação de $\Phi_n=0,0408$, os guias de onda planares d-UZ20 foram os que apresentaram a menor variação com um valor de $\Phi_n=0,0124$.

No estudo do efeito do envelhecimento no índice de refração dos guias de onda planares, verificou-se para as diferentes concentrações de ZrOMc, os guias não expostos à radiação UV apresentam comportamentos distintos. Para os guias d-UZ20 registou-se um decréscimo do valor do índice de refração com o aumento do tempo de envelhecimento, no caso dos guias d-UZ40, verificou-se um aumento do valor do índice de refração com o aumento do tempo de envelhecimento. Nos guias d-UZ60 envelhecidos registou-se um índice de refração menor do que guias d-UZ60 não envelhecidos, sendo que, quando estes guias são envelhecidos 96h observa-se um aumento do valor do índice de refração em relação aos guias d-UZ60 envelhecidos durante 48h. Posto isto, para se perceber melhor a que se deve este comportamento, é necessário fazer outro tipo de estudos, que são sugeridos mais à frente em trabalhos futuros. Os guias de onda planares expostos à radiação UV durante 24h ($17,4 \text{ J.cm}^{-2}$) apresentam um aumento do valor do índice de refração, observando-se este comportamento nos três sistemas (d-UZ20/d-UZ40/d-UZ60).

Neste caso os guias de onda planares que registam maior variação do valor de índice de refração são os d-UZ20, com uma variação de $\Delta n=0,0165$.

Os guias de onda planares expostos a uma energia de $34,8 \text{ J.cm}^{-2}$ quando são envelhecidos regista-se um comportamento distinto para as três concentrações de ZrOMc. O índice de refração nos guias de onda d-UZ20 matem-se inalterado após o envelhecimento, enquanto nos guias de onda d-UZ40 se verifica um aumento linear deste com o aumento do tempo de envelhecimento, sendo a sua variação de $\Delta n= 0,0124$. Esta é a maior variação de índice de refração registada neste caso.

O erro absoluto obtido no cálculo do índice de refração usando o modelo de Lorentz, foi de $\Delta n=0,0007$.

Como trabalho futuro sugeria, estudar o índice de refração de guias de onda planares com maiores concentrações de ZrOMc (80-100% molar), prevendo-se que o índice de refração se aproxime do índice de refração de ZrOMc. A análise do efeito no valor de índice de refração para maiores valores de energia UV assim como obter espectros de absorção UV-visível para guias de onda planares exposto à radiação UV e posteriormente envelhecidos. Para analisar as diferentes respostas ao tempo de envelhecimento com diferentes concentrações de ZrOMc, deveram estudar-se mais concentrações de ZrOMc assim como o envelhecimento a diferentes temperaturas.

Bibliografia

- [1] S.I.Najafi, *Introduction to glass integrated optics*. London: Artech House, 1992.
- [2] John A. Woollam, Craig M. Herzinger, James Hilfiker, Ron Synowicki, and Corey L. Bungay Blaine Johs, "Overview of Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry: Advanced Applications," *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*, July 1999.
- [3] S.Cheng, and Q.Liu K.Chiang, *Characterization of Ultrathin Dielectric Films With.: Method Journal of lightwave technology*, 2007.
- [4] A. Gagnaire, J. Joseph S. Callard, "Characterization of graded refractive index silicon oxynitride thin films by spectroscopic ellipsometry," *Thin Solid Films* , pp. 384-388, 1998.
- [5] Edison Pecoraro, Rute A. S. Ferreira, Paulo S. André, Rogério Nogueira, Younes Messaddeq, Sidney J. L. Ribeiro Carlos M. S. Vicente, "Waveguides and gratings fabrication in zirconium-based organic/inorganic hybrids," *Original Paper*, pp. 81-85, June 2008.
- [6] R. A. Sá Ferreira, V. Zea Bermudez L.D. Carlos, *Hybrid Materials and Nanocomposites.:* H. S. Nalwa, 2003.
- [7] Beatriz Julián, Philippe Belleville and Michael Popall Clément Sanchez, "Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites," *Journal of Materials Chemistry*, pp. 3559-3592, August 2005.
- [8] J.T.Rantala, S.Honkanen, S.B.Mendes, N.Peyghambarian P.Ayras, "Diffraction gratings in sol–gel films by direct contact printing using a UV-mercury lamp," *Optics Communications*, pp. 215-218, 1999.
- [9] L.Eldada, C.Wu, R.A.Norwood, L.W.Shacklette, and J.T.Yardley C.Xu, "Photoimageable, Low Shrinkage Organic-inorganic hybrid materials for practical multimode channel waveguides," *Chem. Mater*, pp. 2701-2703, 1996.
- [10] Guido Kickelbick, *Hybrid Materials-Synthesis, Characterization, and Applications*, Guido Kickelbick, Ed. Austria: WILEY-VCH, 2007.
- [11] P. J Moreira, R. R. Gonçalves, R. A. Sá Ferrira, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, O. Soppera, A. P. Leite, P. V. S. Marques, V. de Zea Bermudez and L. D. Carlos C. Molina, "Planar and UV written channel optical waveguides prepared with siloxane–poly(oxyethylene)–zirconia organic–inorganic hybrids. Structure and optical properties," *Journal of Materials Chemistry*, pp. 3937-3945, July 2005.
- [12] John M. Hutchinson, *Physical Aging of Polymers*. UK: Pergamon, 1995.
- [13] L. A. S. A. Prado N. M. José, "Hybrid organic-inorganic materials: preparation and some applications," *Scielo*, April 2005.

- [14] George.W.Scherer C.Jeffrey Brinker, *Sol-Gel science, Physics and Chemistry of SOL-GEL processing.*: Academic press Inc., 1990.
- [15] N. Packaging Rapún, *Organic–Inorganic Hybrids for Millimetre-Wave Optoelectronics.*: Springer London, 2005.
- [16] H.V. Kanêll, S.C. Kashyap, M. Wuttig A.Z. Moshfegh, *Physics and Technology of Thin Films.* Iran: World Scientific, 2003.
- [17] Maurice H. Francombe, *Frontiers of Thin Tecnology.*: Academic Press, 2001.
- [18] Milton O., *Materials Science of Thin Films.*: Academic Press, 2002.
- [19] Ramkanna Venkatachalam, "Refractive index tunability studies on sol-gel derived di-ureasil Zr-oxo-cluster thin films," Aveiro, Master's Thesis 2009.
- [20] N. M. Bashara R. M. Azzam, *Ellipsometry and Polarized ligh.*: Nort-Holland, 1977.
- [21] Hiroyuki Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry-Principles and Applications.* Japão: Wiley, 2007.
- [22] Débora Gonçalves and Eugene A. Irene, "Fundamentals and Applications of Spectroscopic Ellipsometry," *Quim. Nova*, November 2002.
- [23] H. J. Yvon, *Spectroscopic Ellipsometry-User Guide.* France, 2008.
- [24] Stéphane Rober Issam Gereige, "Application of neural classification in ellipsometry for robust thin-film characterizations," *Thin Solid Films*, September 2009.
- [25] D.C. Oliveira, L.Q. Maia, C.M.S. Vicente, P. S. André, V. Zea Bermudez, S.J.L. Ribeiro, L.D. Carlos R.A.S. Ferreira, "Enhanced photoluminescence features of Eu^{3+} modified di-ureasil-zirconium 3 oxocluster organic–inorganic hybrids," *Opt. Mater*, p. 29, Aceite para publicação (2010).
- [26] Haijing Lu, Andrew M. Soutar and Xianting Zeng Xiao Zhang, "Thick UV-patternable hybrid sol-gel films prepared by spin coating," *Journal of Materials Chemistry*, pp. 357-361, Jannuary 2004.
- [27] Y. Messaddeq, and R. R. Gonçalves, M. Ferrari, M. Montagna, and M. A. Aegerter S. J. L. Ribeiro, "Low optical loss planar waveguides prepared in an organic–inorganic hybrid system," *Applied Physics Letters*, p. 3502, November 2000.
- [28] A. G. Macedo, N. J. O. Silva, C. Molina, R. A. S. Ferreira, P. S. Andre, K. Dahmouche, V. de Zea Bermudez, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, and L. D. Carlos D. C. Oliveira, "Photopatternable Di-ureasil Zirconium Oxocluster Organic Inorganic Hybrids As Cost Effective Integrated Optica Substrates," *Chem. Mater*, pp. 3696-3705, 2008.